N° d'ordre : 81

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

de BESANCON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

(spécialité : CHIMIE STRUCTURALE)

par

Daniel GILLET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DANS LE TANONE A TRES BASSE TEMPERATURE

Soutenue le : 25 FEV. 1969

Devant la Commission d'Examen

MM. J. BERNARD — Président

D. ROBERT)
J.G. THEOBALD) — Examinateurs

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0044

N° d'ordre : 81

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE
de BESANCON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE
(spécialité : CHIMIE STRUCTURALE)

par

Daniel G I L L E T

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DANS LE TANONE A TRES BASSE TEMPERATURE

Soutenue le :

Devant la Commission d'Examen

MM. J. BERNARD — Président

D. ROBERT)
J.G. THEOBALD) — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES : MM. GLANGEAUD, JACQUEMAIN

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX
THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD,
VINCENSINI

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : M. GRANIER

DOYEN

M. THIEBAUT Jean : Pétrographie Minéral.

ASSESSEUR

M. BERNARD Jean : Physique Chimie

PROFESSEURS

MM. TRONCHET Antonin : Botanique
CHATELET François : Mathématiques
PERROT Roger : Chimie Générale
PLUVINAGE Philippe : Physique Théorique
DREYFUSSMaurice : Géologie Minéralogie
MESNAGE Pierre : Chronométrie
THECBALD Nicolas : Géologie historique
QUANTIN André : Botanique
NAHON Fernand : Mécanique Théorique
CHALEAT Raymond : Mécanique Appliquée
RIPPLINGER Jean : Physiologie animale
RIGAL Jean-Louis : Mathématiques
VIENOT Jean : Physique Générale
GOMOT Lucien : Zoologie
ARBEY Louis : Astronomie
GALATRY Louis : Physique Moléculaire
THEOBALD Jean-Gérard : Spectroscopie Hertz.

PROFESSEUR ASSOCIE

M. DEFIX Aimé : Mécanique Appliquée.

CONSEILLER ADMINISTRATIF
UNIVERSITAIRE :

M. LAMBERT Georges

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. POTIER Robert : Physique des sol.
DEVIN Claude : Chimie Générale
Mle LEGRAND Gilberte : Botanique
MM. REAL Pierre : Biologie anim.
VALLEE Robert : Mathématiques Ap.
GOUARNE René : Mathématiques
CERUTTI Ernest : Chimie Appliquée
PARIZET Jean : Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ROBERT Jacques : Mathématiqu
MERIGOUX Henri : Physique
OLIVIER Marcel : Physique
BANTEGNIE Robert : Mathématiques
ROBERT Daniel : Physique
BIDAULT Michel : Botanique
BULABOIS Jean : Physique Générale
CHAUVE Pierre : Géologie
GAUDEMER Yves : Biochimie
MONTAGNER Hubert : Psycho-Physiologie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. MASSONIE J. Ph. :
Mécanique Théorique
HELLEGOUARCH J. Yves :
Mathématiques
MIELLOU J. C. : Calcul numérique
RUEDIN Jean : Mathématiques
LHOTE François : Chronométrie

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne sous la direction de M. le Professeur J.G. THEOBALD. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils et son aide qui m'ont été infiniment précieux et auxquels la réalisation de ce travail doit beaucoup.

Je remercie M. le Professeur BERNARD de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury.

Je remercie également M. ROBERT d'avoir bien voulu examiner ce travail;

Je ne saurais oublier ici Mme THEOBALD. Je lui sais gré du temps qu'elle a bien voulu prendre à vérifier certains calculs.

Je remercie enfin tous mes camarades du Laboratoire, MM. CHARDON et MORAND pour les conversations fructueuses que j'ai eues avec eux, MM. GENTY et GIRE pour leur collaboration à certaines expériences, MM. BELOT, BOUDET et RICHARD pour le travail de mécanique et l'aide qu'ils m'ont apportée pour les dessins et le tirage, et enfin Mme TRIPARD qui a assumé la tâche de la dactylographie.

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION

I° PARTIE

Dispositif expérimental

I°/ Description du spectromètre 3

2°/ Expérience double modulation à 4° K 7

2° PARTIE

R.P.E. du radical libre tanone à très basse température

I°/ Généralités 9

2°/ Structure électronique du groupe nitroxyde 10

3°/ Structure hyperfine 12

4°/ Anisotropie du facteur g 15

5°/ Etude de la forme de la raie 17

CONCLUSION 25

Appendice I A : Liquéfacteur d'hélium 27

Appendice II.A : Symétrie du groupe = N - O 29

Appendice II.B : Calcul de $\langle r^{-3} \rangle$ pour l'électron π_x 31

Couplage spin-orbite -
Diagrammes de EDLEN

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION :

Un grand nombre de substances possèdent un électron célibataire et sont paramagnétiques. Si une telle substance est placée dans un champ magnétique directeur $\vec{H}$ et si elle est irradiée à l'aide d'un champ électromagnétique de fréquence ν , les spins électroniques $\vec{S}$ renfermés dans l'échantillon absorbent de l'énergie quand la condition $h\nu = g\beta H$ est satisfaite (β étant le magnéton de Bohr et g le facteur de décomposition spectrale). Toutefois, si la substance renferme également des noyaux possèdant un spin $\vec{I}$, les niveaux Zeeman électroniques sont décomposés par suite de l'interaction hyperfine $\vec{I}.A.\vec{S}$. de l'électron célibataire avec les noyaux. La raie de résonance se décompose alors en $2I + 1$ raies de structure hyperfine dans le cas de l'interaction d'1 électron avec 1 noyau. Cette interaction comporte en général 2 parties : une partie isotrope ne dépendant pas de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique directeur, et une partie anisotrope d'origine dipolaire. Lorsqu'on dissout un radical paramagnétique dans un solvant, les mouvements aléatoires dans le liquide font que seule apparaît l'interaction isotrope. Par contre, si l'on gèle le solvant en l'amenant à une température assez basse, la partie dipolaire de l'interaction hyperfine peut se manifester et le spectre changer complètement d'allure. Il est donc nécessaire, lorsqu'on étudie une substance paramagnétique, de l'examiner à différentes températures.

C'est pourquoi nous avons entrepris la réalisation d'un spectromètre capable de fonctionner à un certain nombre de températures. Le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne possède déjà un spectromètre fonctionnant entre la température ordinaire et la température de l'azote liquide (77° K) et nous avons voulu réaliser un spectromètre fonctionnant à la température de l'hélium liquide (4° K) afin de profiter des possibilités offertes par l'installation récente d'un liquéfacteur d'hélium au Laboratoire.

Nous avons utilisé ce spectromètre pour étudier plus particulièrement le radical tetraméthyl 2, 2 - 6, 6 pipéridone 4, oxyle 1.

Le plan de notre travail sera donc le suivant :

Dans une première partie nous donnerons une description du dispositif expérimental ainsi qu'une série d'expériences permettant de vérifier son fonctionnement.

Dans une seconde partie, nous décrirons les études que nous avons faites sur le radical libre tetraméthyl 2, 2-6, 6 pipéridone 4 oxyle 1, tant du point de vue de l'analyse des différents termes intervenant dans l'hamiltonien (facteur de Landé - structure hyperfine) que du point de vue de certains aspects de la relaxation spin-spin (temps T_2).

I° PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Une expérience de résonance magnétique consiste à induire des transitions entre deux sous-niveaux Zeeman à l'aide d'une onde électromagnétique de fréquence ν , dont le vecteur champ magnétique $\vec{H}_1$ est perpendiculaire au champ magnétique directeur $\vec{H}$.

Si pour une fréquence ν_o donnée de l'onde, on fait varier $\vec{H}$, on observe des modifications des propriétés d'un circuit résonant lorsque $h \nu_o = g \beta H_o$.

Dans le cas d'une cavité hyperfréquence, le coefficient d'autoinduction L_o du circuit auquel équivaut la cavité est modifié d'une quantité $\Delta L = L_0 k \chi'$ et sa surtension de $\Delta 1/Q = k \chi''$, χ' et χ'' sont les parties réelle (dispersion) et imaginaire (absorption) de la susceptibilité et k le coefficient de remplissage qui dépend de la forme de l'échantillon et du mode de la cavité.

Nous avons étudié χ'' qui se traduit par une variation relative

$$\Delta\Gamma = 4\alpha Q_o \ (\alpha-1)(\alpha+1)^{-3}\chi''$$

de la puissance réfléchie par la cavité de surtension à vide Q_o et de coefficient de couplage. α.

Nous allons donner une description du spectromètre utilisé pour tracer les courbes de résonance dans deux cas différents d'observation du signal, l'échantillon étudié pouvant être porté à très basse température.

1°/ Description du spectromètre

Le spectromètre que nous avons utilisé est, du point de vue électronique, identique à celui décrit dans [21]. Il s'agit d'un spectromètre à réflexion et coupleur directif (figure I.1) et comportant un système de modulation du champ magnétique en haute fréquence qui lui confère une très haute sensibilité. Le champ magnétique continu est produit dans l'entrefer d'un électroaimant dont le courant parcourant les bobines est stabilisé au moins à $0,3 10^{-5}$. A ce champ constant on peut superposer un champ alternatif de fréquence 50 Hz produit par deux bobines en position de Helmholtz.

La source des oscillations UHF est un klystron 2 K 25, de puissance 30 mW environ, et dont la fréquence est asservie sur la fréquence de la cavité à l'aide d'un stabilisateur automatique [13]. La fréquence du klystron

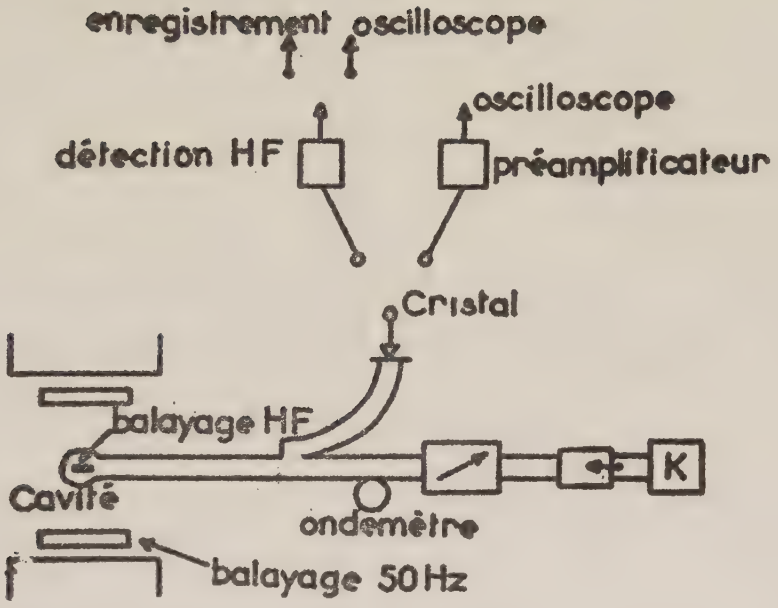


Fig. I.1

- Schéma du spectromètre -

est voisine de 9I92 MHz.

La cavité utilisée est une cavité cylindrique TE O11.

Les composantes des champs à l'intérieur de la cavité sont les suivantes :

- pour le champ électrique :

$$E_r = O$$

$$E = J'_O (k_1 r) \sin k_3 z$$

$$E_z = O$$

- pour le champ magnétique :

$$H_r = \frac{k_3}{k} J'_O (k_1 r) \cos k_3 z$$

$$H = O$$

$$K_z = \frac{k_1}{k} J_O (k_1 r) \sin k_3 z$$

où D est le diamètre de la cavité, L sa longueur

J_O la fonction de Bessel d'ordre O, J'_O sa dérivée

$k_1 = \frac{2 x_{O1}}{D}$, x_{O1} étant la 1° racine de J'_o

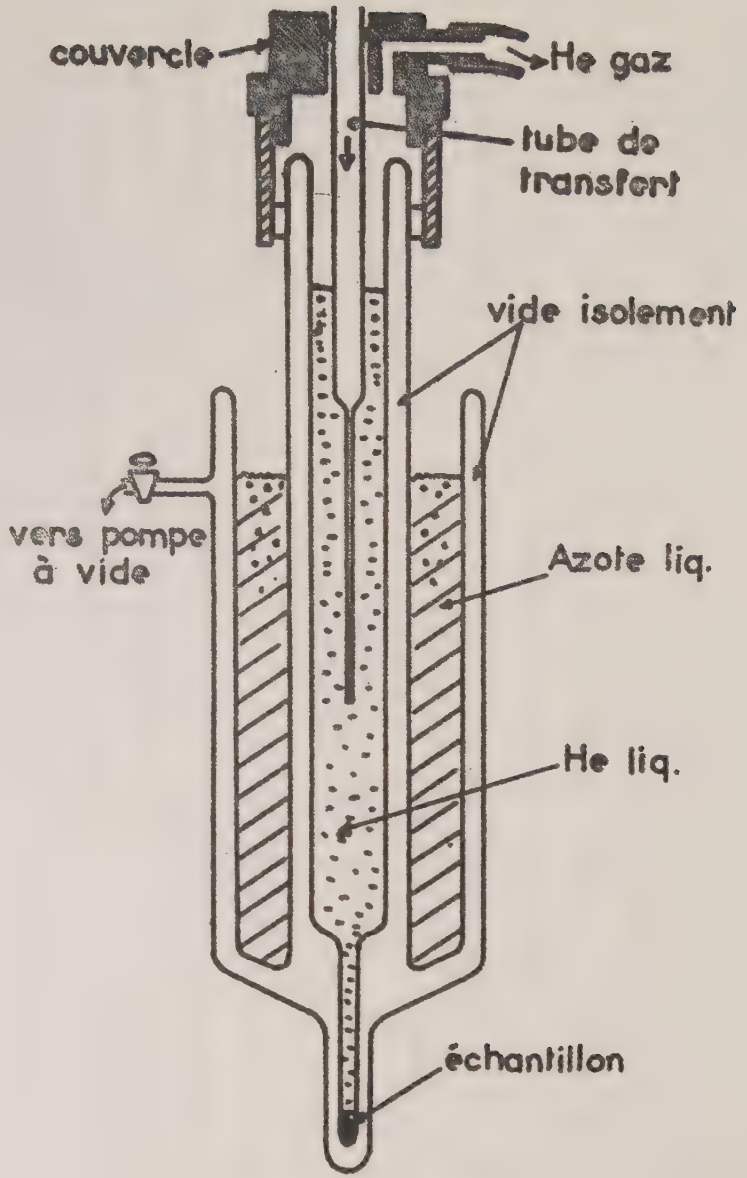
($x_{O1} = 3,832$)

$k_3 = \frac{\pi}{L}$ et $k^2 = k_1^2 + k_3^2$

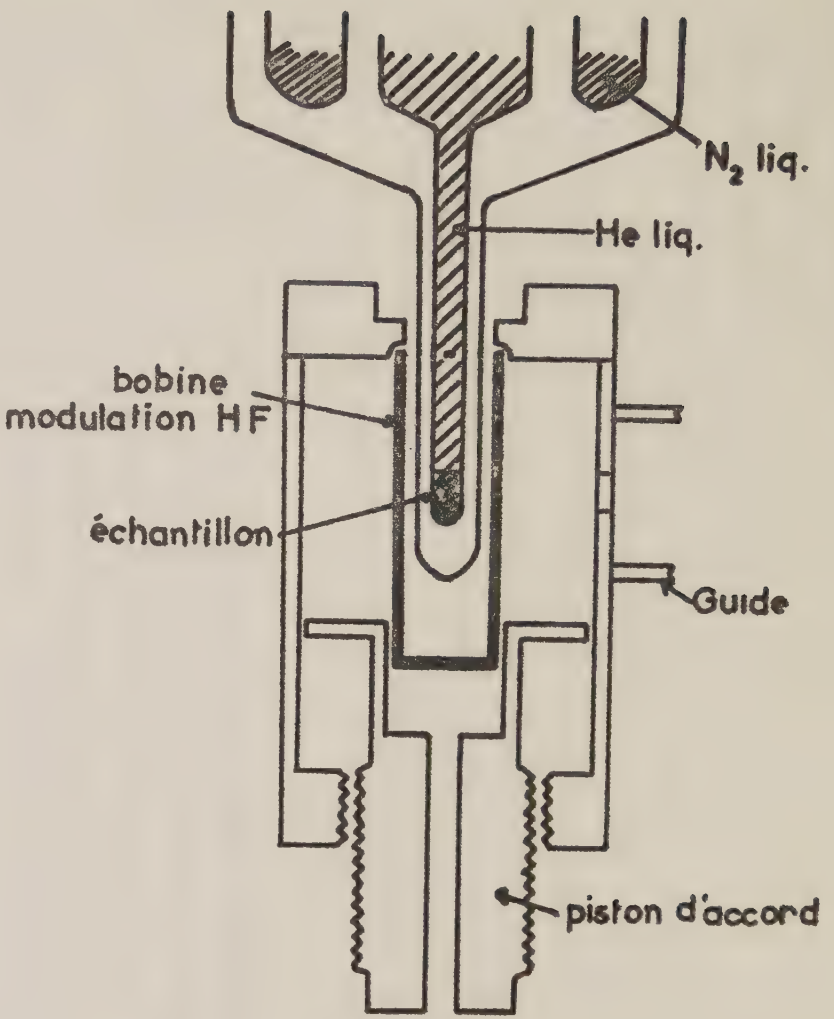
Le champ magnétique est important au voisinage de l'axe de la cavité et dirigé suivant celui-ci tandis que le champ électrique y est nul. Le fond de la cavité est constitué par un piston réglable permettant de faire varier sa fréquence de résonance. Le piston est percé en son centre d'une ouverture circulaire permettant le passage des bobines de modulation H.F. dont le rôle sera expliqué plus loin.

L'échantillon est disposé dans la partie inférieure d'un vase à basses températures (fig.I.2) pénétrant dans la cavité, et dont l'axe coïncide avec celui de la cavité. La queue du porte échantillon comporte un cylindre intérieur renfermant l'échantillon surmonté d'hélium, et un tube extérieur permettant d'assurer l'isolement thermique.

Les deux cylindres concentriques ont des diamètres de 5 et 1O mm et sont dans des régions de champ électrique hyperfréquence faible, donc d'absorption

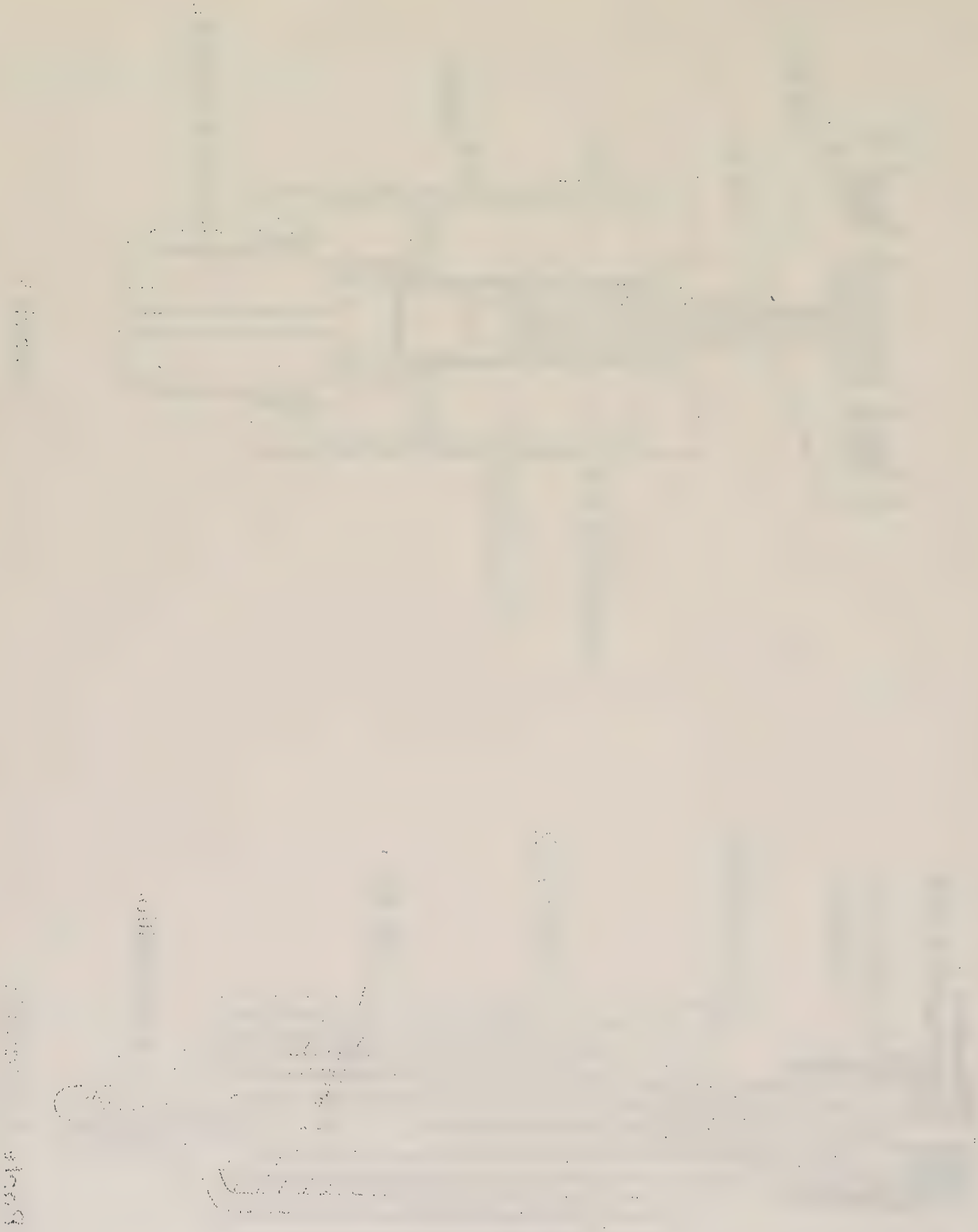


- Porte - échantillon -



- Cavité -

Fig. I-2



diélectrique négligeable. De ce fait, le dewar à hélium perturbe très peu le fonctionnement de la cavité et sa surtension reste bonne. Ce dispositif a l'avantage de laisser la cavité à la température ambiante, seule la température de l'échantillon étant abaissée à la valeur voulue. Le temps de mise en froid est ainsi considérablement réduit : dans les conditions normales d'utilisation, la température de 4° K est atteinte en moins de cinq minutes. D'autre part, le réglage de l'électronique peut être fait avant les manipulations en basses températures; ce dispositif rend inutile tout réglage ultérieur qui pourrait être nécessité, comme c'est le cas pour les cavités à température variable, par l'abaissement de température.

Observation des signaux :

Le spectromètre est équipé pour deux modes d'observation :

a/ Observation oscillographique normale : le champ est balayé 50 fois par seconde à l'aide des bobines de Helmholtz; le balayage est grand devant la largeur de raie; le signal de résonance recueilli sur le cristal de détection est amplifié dans un préamplificateur à transistors et on observe directement la raie sur un oscillographe.

b/ Observation des signaux modulés en haute fréquence : Le phénomène physique qui limite la sensibilité d'un spectromètre est le bruit propre du cristal de détection. La puissance du bruit de fond d'un cristal détecteur étant inversement proportionnelle à la fréquence du courant qui le traverse, on peut réduire considérablement le bruit du cristal en modulant le signal de résonance magnétique en haute fréquence, par rapport à ce qu'il est en basse fréquence, ceci sans avoir à réduire la bande passante du spectromètre. On obtient ainsi un gain en sensibilité du spectromètre, aussi bien en conservant la présentation oscillographique des spectres qu'en les enregistrant. Un balayage HF étroit par rapport à la largeur de raie est utilisé pour moduler le signal de résonance, le champ magnétique continu variant à une fréquence basse. Le signal détecté sur le cristal du spectromètre, signal modulé, est amplifié puis détecté en phase [21] la référence étant alors la tension de modulation. Si on utilise un balayage à quelques dizaines de Hertz, on peut observer directement la dérivée du signal d'absorption sur un

oscilloscope; si on remplace la modulation BF par une variation lente du champ, on obtient la dérivée sur un enregistreur. Toutefois l'allure exacte du signal obtenu dépend des conditions de passage.

Champ de modulation HF :

La bobine produisant le champ magnétique haute fréquence est placée à l'intérieur même de la cavité [21] pour éviter l'effet de peau et les courant de Foucault. Il s'agit d'une bobine rectangulaire dont l'axe est confondu avec l'axe de la cavité et dont les grands cotés sont parallèles à l'axe de la cavité (fig. I, 2). La longueur de la bobine est égale à celle de la cavité. La bobine de modulation est alimentée par un générateur HF pilotant un amplificateur de puissance.

Nous avons utilisé deux bobines dont les caractéristiques sont fixées par la fréquence du champ de modulation HF que l'on veut obtenir.

Une première bobine comportant 5 tours de fil émaillé de 10/100 mm permet de moduler le champ à 30 MHz. La seconde bobine est constituée de 30 spires du même fil et permet une modulation à des fréquences comprises entre 0,150 et 1 MHz. Ces deux bobines ont mêmes caractéristiques géométriques : 5 cm de haut environ sur 12 mm de large.

Nous avons choisi ces deux valeurs de la fréquence de modulation car elles correspondent dans nos conditions expérimentales à deux cas différents d'observation de la résonance électronique. En effet, les équations de Bloch [5] se résolvent de façon différente suivant la vitesse de variation dans le temps du champ magnétique appliqué (cas de "passage").

Les conditions de modulation lente sont celles de l'étude du radical libre tanone qui fait l'objet de la seconde partie de notre travail. La modulation du champ se fait à la fréquence de 560 kHz. A chaque instant du passage, l'aimantation est dans son état d'équilibre thermodynamique. Ceci se produit lorsque la fréquence de modulation $\frac{\omega}{2\pi}$ du champ magnétique continu satisfait à l'inégalité $\omega \ll \frac{1}{T_2}$,

T_2 étant le temps de relaxation transversal (ou temps de relaxation spin-spin)

$\frac{1}{T_2}$ représente alors la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance (en l'absence de saturation). Dans ces conditions, on enregistre la dérivée de la courbe d'absorption.

Les conditions de modulation "rapide" correspondent au cas de passage rapide où l'on a $\omega T_2 \gg 1$. Nous avons réalisé une telle expérience à la température de 4°K sur un échantillon d'anthracite (anthracite de La MURE). Puisque la susceptibilité magnétique des charbons suit la loi de Curie ($\chi \propto \frac{1}{T}$) l'amplitude du signal de résonance est plus importante aux basses températures. Cette méthode permet de déterminer la forme des signaux d'absorption et de dispersion dans les substances paramagnétiques par obtention du premier harmonique du signal de résonance [21] [16]. Cette expérience est décrite ci-après :

Auparavant, et pour en terminer avec la description du dispositif expérimental, nous donnerons le principe de mesure du facteur de Landé g [17]

- la fréquence du klystron est mesurée en faisant battre dans un cristal hyperfréquence une partie de la puissance émise par le klystron avec le 1845° harmonique d'un quartz à 5 MHz (9225 MHz); la fréquence du klystron étant voisine de 9193 MHz on obtient un battement à la fréquence de 32 MHz. Ce battement est amplifié puis compté à l'aide d'un compteur électronique.

- le champ magnétique est mesuré à l'aide de la résonance nucléaire des protons de l'eau. Cette résonance est détectée avec un autodyne dont la fréquence est également mesurée au compteur électronique [15]. En vue de vérifier le fonctionnement du spectromètre, nous avons réalisé une expérience de passage rapide à basse température (hélium liquide).

2°/ Expérience de double modulation à la température de 4°K :

Il a été montré [21] qu'en présence d'une modulation $A \sin \Omega t$ du champ magnétique directeur, les harmoniques du signal de résonance d'une substance paramagnétique sont formés d'une juxtaposition de raies d'absorption et de dispersion en passage lent, en l'absence de saturation et lorsque l'indice de modulation $\gamma A/\Omega$ est inférieur à 1.

Nous plaçant dans ces conditions, nous avons voulu réaliser, à la température de l'hélium liquide, l'expérience sur un anthracite (dont les raies d'absorption et de dispersion sont connues).

On peut montrer [16] que les signaux de dispersion et d'absorption sont les composantes du signal de résonance dans le référentiel tournant respectivement en phase et en quadrature de phase par rapport à l'onde

incidente. On les obtient en faisant battre le signal avec une onde de référence en phase ou déphasée de $\frac{\pi}{2}$ par rapport au champ magnétique hyperfréquence modulé.

La composante de l'aimantation qui est étudiée est l'absorption et le signal détecté dans ces conditions peut s'écrire :

$$v = v_{1,0} \sin \Omega t + v_{1,\frac{\pi}{2}} \cos \Omega t$$

avec: $v_{1,0} = J_0 J_1 \left[-a(\Delta+\Omega) + a(\Delta-\Omega)\right]$

et $v_{1,\frac{\pi}{2}} = J_0 J_1 \left[-b(\Delta+\Omega) + 2b(\Delta) - b(\Delta-\Omega)\right]$

$a(\Delta)$ et $b(\Delta)$ sont les signaux d'absorption et de dispersion en passage lent et $\Delta = \gamma(H_o - H)$ l'écart la résonance. Les J représentent les fonctions de BESSEL d'argument $\gamma A/\Omega$

La figure I.3 montre $v_{1,O}$ et $v_{1,\frac{\pi}{2}}$ ainsi obtenus. On vérifie que $v_{1,O}$ est bien formé de 2 raies d'absorption. La courbe $v_{1,\frac{\pi}{2}}$ est formée de 3 raies de dispersion. Les signaux de résonance en passage rapide étant très sensibles aux réglages hyperfréquences (accord et adaptation de la cavité), les enregistrements obtenus prouvent les possibilités de notre appareillage, qui permet de réaliser très aisément des expériences de modulation à très basse température.

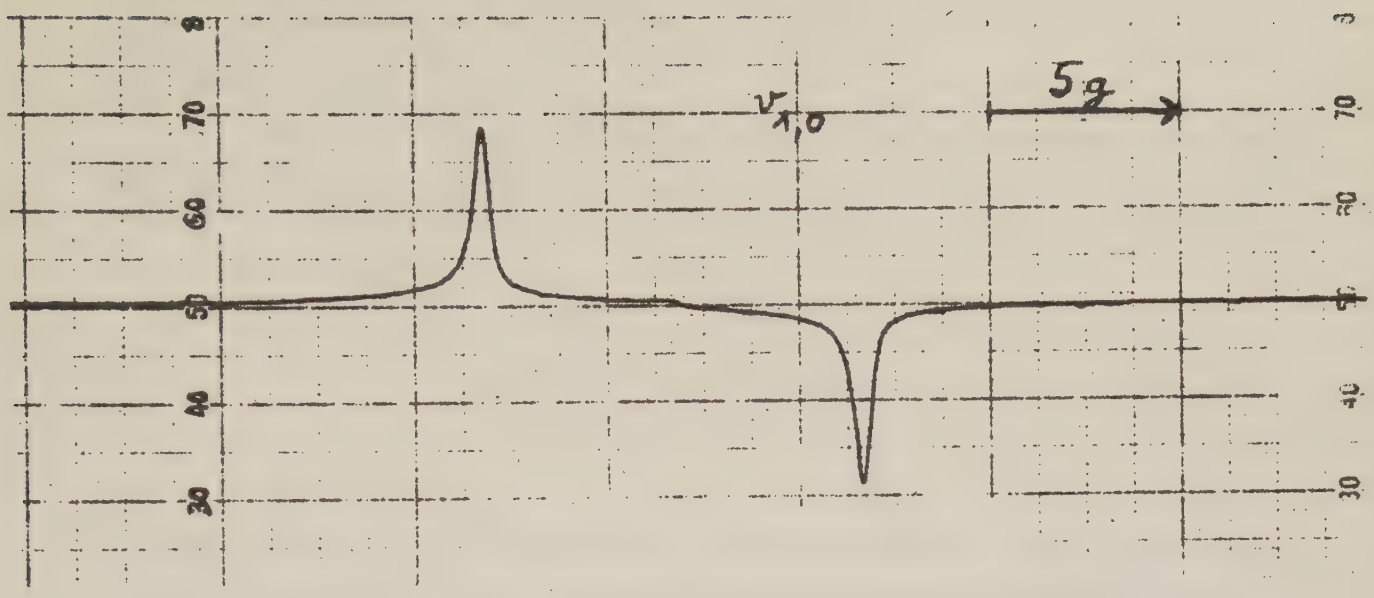


Figure 1.3.a

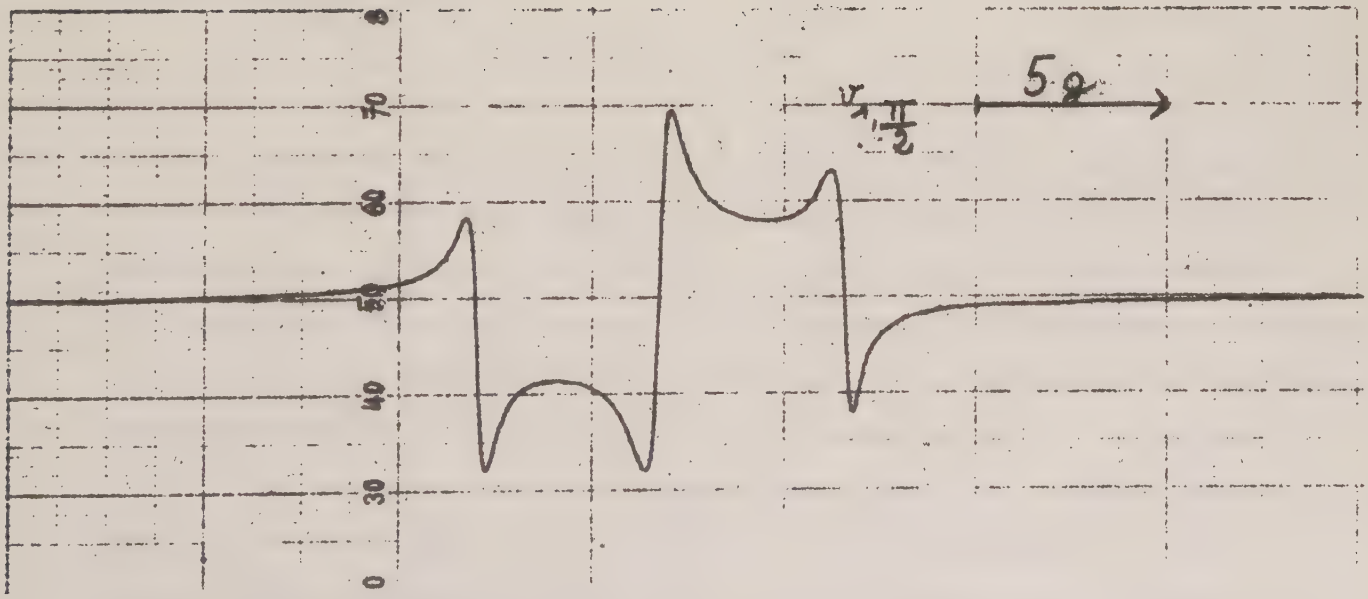
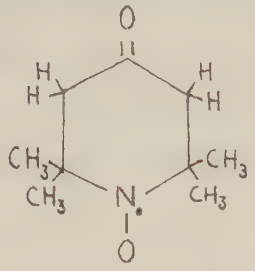


Figure I.3.b.

II° PARTIE - R.P.E. DU RADICAL TANONE

1.- Généralités

Le radical tanone, tetraméthyl 2.2. - 6.6. pipéridone -4 oxyle -1 est un radical libre, assez stable, de formule :



qui se présente sous la forme de cristaux rougeâtres, dont le point de fusion est voisin de 36°C. On prépare ce radical par oxydation catalytique (catalyseur acide phosphotungstique) d'une solution de triacétonamine (tetraméthyl 2.2 - 6.6 pipéridone - 4) par l'eau oxygénée. Nous avons pu disposer d'échantillons préparés par M. le Professeur RASSAT, M. LEMAIRE et Mlle BRIERE [6].

Le paramagnétisme du radical tanone est dû au groupe nitroxyde qui constitue, selon PAULING [19] un exemple de liaison à 3 électrons, partagés entre azote et oxygène, et que l'on symbolise par la résonance entre les formules extrêmes.

$$\ddot{N} - \dot{O} \longleftrightarrow {}_{+}\dot{N} - \ddot{O}_{-}$$

En solide polycristallin [6] ce radical donne lieu à une absorption paramagnétique intense constituée par une raie unique et dont la largeur est sensible aux conditions de préparation. En solution, la raie est un triplet correspondant à l'interaction hyperfine de contact entre l'électron et le noyau d'azote du groupe nitroxyde et dont la largeur d'une composante est extrêmement sensible à l'environnement du radical (concentration -nature du solvant).

Nous avons utilisé un échantillon de tanone en solution dans du benzène et placé dans un tube scellé sous vide pour diminuer la teneur en oxygène dont la présence constitue une cause d'élargissement par suite du paramagnétisme de l'oxygène. Pour étudier les composantes anisotropes du

tenseur hyperfin, on utilise cette solution gelée à basse température.

Les spectres de résonance obtenus dans ces conditions sont représentés sur les figures II.1.a, II.1.b et II.1.c.

La structure hyperfine dûe à l'interaction du spin électronique S avec un spin nucléaire I, est résolue. La raie se compose de 3 raies, donc I = 1 et ce spin ne peut être attribué qu'au noyau d'azote qui possède un spin I = 1 (I = O pour l'oxygène).

D'autre part, la dissymétrie du spectre obtenu en phase solide montre que le facteur de décomposition spectrale g est anisotrope, l'électron célibataire n'étant pas parfaitement libre dans le groupe nitroxyde par suite de l'existence d'un faible couplage spin-orbite.

L'étude de la structure hyperfine et du facteur g permet la détermination de quelques uns des paramètres du groupe N ··· O.
Auparavant nous donnons quelques résultats obtenus en traitant le groupe nitroxyde par la méthode des orbitales moléculaires du type L.C.A.O.

2.- Structure électronique du groupe nitroxyde

Le groupe nitroxyde est isoélectronique du groupe cétyle (carbonyle ayant fixé un électron) et nous avons utilisé le diagramme d'énergie donné par GRAY [11] pour le groupe carbonyle pour schématiser la répartition des électrons entre les différentes orbitales moléculaires construites à partir des atomes isolés.

La liaison σ peut être considérée comme résultant de la combinaison de l'orbitale $2p_{yO}$ de l'atome d'oxygène avec l'orbitale hybride sp^2 de l'azote obtenue à partir des trois orbitales $2s_N$, $2p_{zN}$ et $2p_{yN}$, comme le montre la figure II.2.a
Ceci laisse libre l'orbitale $2p_{xN}$ de l'azote qui forme une liaison avec l'orbitale $2p_{xO}$ de l'oxygène.

Les deux orbitales π_x obtenues respectivement liante (π_x^b) et antiliante (π_x^*) peuvent s'écrire :

$$\psi(\pi_x^b) = a'_{pN}(2p_{xN}) + b'_{pO}(2p_{xO})$$

$$\psi(\pi_x^*) = a_{pN}(2p_{xN}) - b_{pO}(2p_{xO})$$

Reste l'orbitale $2p_{yO}$ de l'oxygène qui constitue l'orbitale moléculaire π_y non liante.

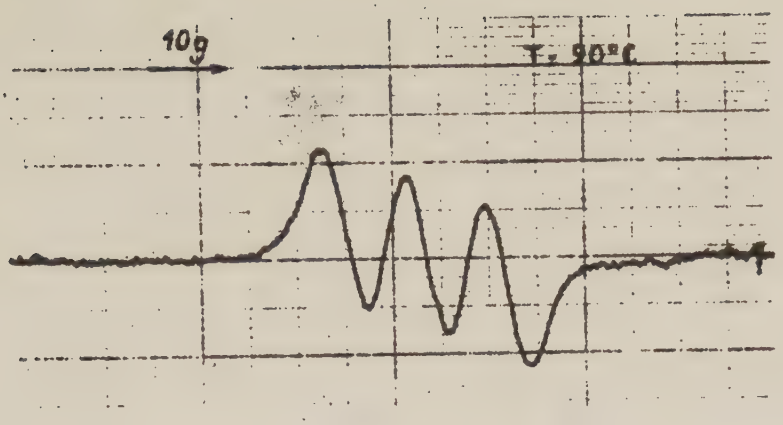


Fig. II.1.a.

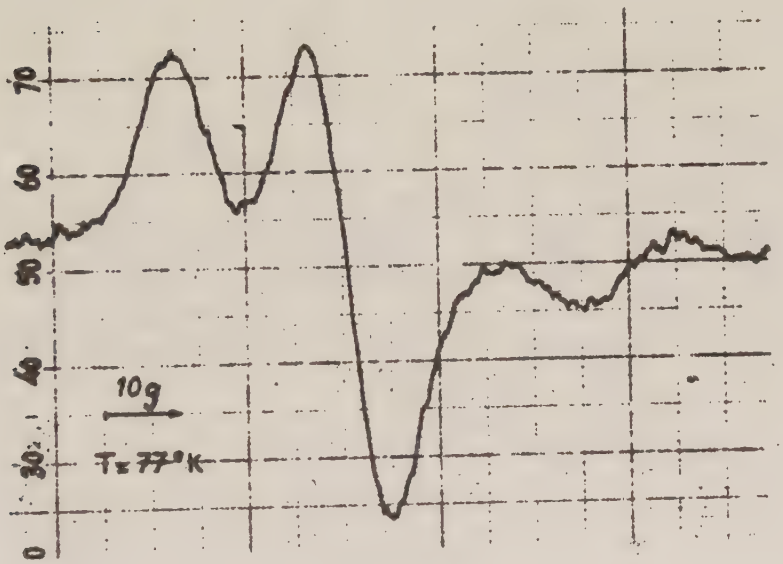


Fig. II.1.b.

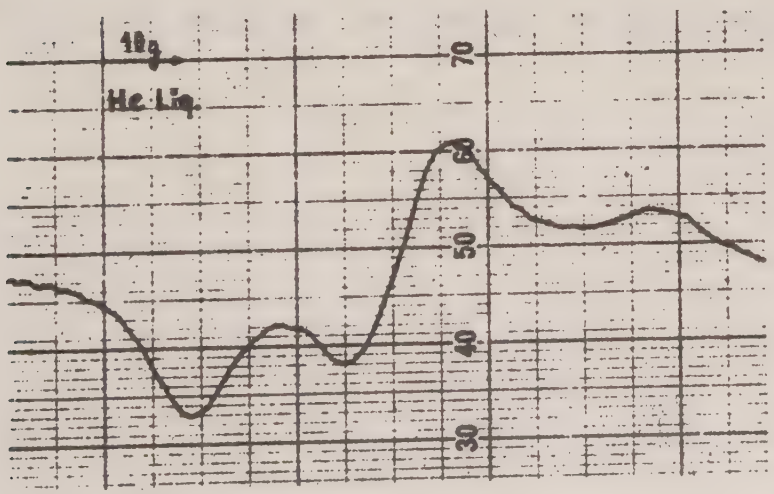


Fig. II.1.c.

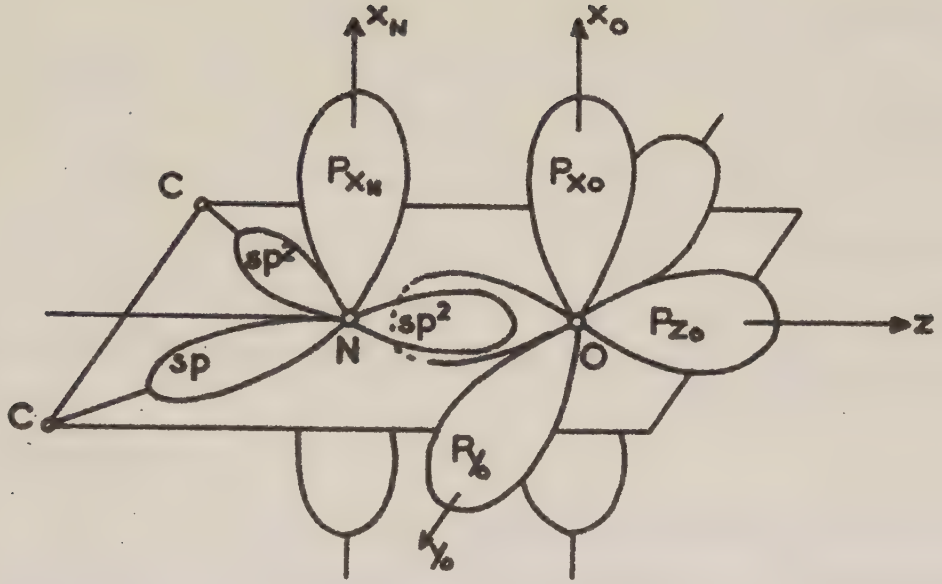


Fig. II-2a

- Orbitales atomiques de l'azote et de l'oxygène -

Le tableau ci-dessous résume la construction des différentes orbitales moléculaires :

O.M.	O.A.	Nature de l'O.M.
σ^b	$2s_N$, $2p_{zN}$, $2p_{yN}$; $2p_{zO}$	liante
π_x^b	$2p_{xN}$; $2p_{xO}$	liante
π_y	$2p_{yO}$	non liante
π_x^*	$2p_{xN}$; $2p_{xO}$	anti liante
σ^*	$2s_N$, $2p_{zN}$, $2p_{yN}$; $2p_{zO}$	anti-liante

Le diagramme des niveaux d'énergie du groupe nitroxyde est donné fig. II 2.b.

Etat fondamental :

Il y a 11 électrons de valence (2 électrons 2 s et 3 électrons 2 p de l'atome d'azote et 2 électrons 2s et 4 électrons 2p de l'atome d'oxygène)dans le groupe nitroxyde. En supposant qu'en plus de ces 11 électrons, 2 électrons proviennent des carbones voisins, l'hybride en sp^2 de l'azote contient 6 électrons, deux de ces électrons constituent la liaison entre l'azote et l'oxygène et les autres la liaison avec les carbones. L'orbitale $2p_{yO}$ de l'oxygène contient 2 électrons appariés et il en reste en tout 5 électrons participant à la liaison π. Deux sont appariés sur l'orbitale π_x^b deux constituent le doublet de l'orbitale non liante π_y et l'électron célibataire occupe l'orbitale π_x^* antiliante. L'état fondamental est donc constitué de la façon suivante :

- orbitales pleines - $(\pi_x^b)^2 - (\pi_y)^2 - (\pi_x^*)^1$ -

Le spectre U.V. [7] se réduit à deux bandes d'absorption bien distinctes, l'une intense, vers 240 mμ , et l'autre, de faible intensité, vers 450 mμ . L'analogie avec le groupe cétyle permet de supposer que cette seconde bande correspond à une transition n - π^* interdite par symétrie (n indiquant qu'il

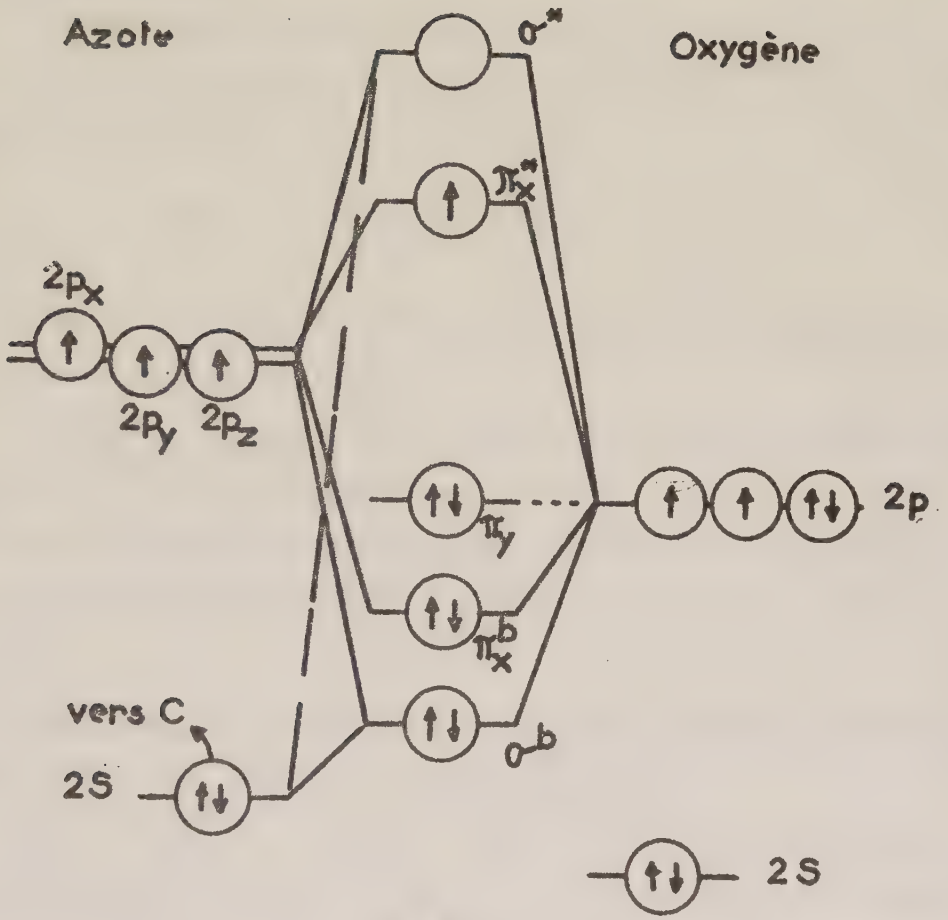


Fig. II-2b

- Diagramme des niveaux d'énergie dans le groupe nitroxyde -

s'agit de l'orbitale non liante). La première bande intense correspond à une transition permise par symétrie $(\pi \rightarrow \pi^*)$ ou $(n \rightarrow \sigma^*)$ (appendice II.A).

Nous allons maintenant étudier quels renseignements les spectres de résonance électronique nous donnent sur la structure hyperfine et sur le facteur de Landé.

3°/ Structure hyperfine

L'hamiltonien décrivant l'interaction Zeeman entre le spin d'un électron ($s = 1/2$) et un champ magnétique statique $\vec{H}_o$ et tenant compte de l'interaction hyperfine se met sous la forme [1] :

$$\mathcal{H}(\vec{S},\vec{I}) = g\beta \vec{H}_o . \vec{S} + \vec{S} . A . \vec{I}$$

β représente le magnéton de Bohr, g le facteur de décomposition spectrale et A le tenseur de structure hyperfine.

Le couplage hyperfin $\vec{S}.A.\vec{I}$ peut être considéré comme la somme de deux termes [10] $\vec{S}.A.\vec{I} = A_{iso}\, \vec{S}.\vec{I} + \vec{S} B \vec{I}$

- $A_{iso}\, \vec{S}.\vec{I}$ est indépendant de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique $\vec{H}_o$ et représente le couplage de contact ("Fermi contact term") [12]

- $\vec{S}.B.\vec{I}$ est anisotrope et représente le couplage dipolaire (interaction du type dipôle-dipôle entre deux moments magnétiques).

Bien qu'en général ces deux types d'interaction aient lieu, seule la partie isotrope apparaît dans le spectre de la solution (fig. II.1.a), la composante anisotrope étant nulle en moyenne par suite des mouvements aléatoires de la molécule se réorientant rapidement dans le champ magnétique.

La composante isotrope $A_{iso}\, S.I$ est donnée par [12]:

$$A_{iso}\, \vec{S}.\vec{I} = g_e\, g_N\, \beta_e\, \beta_N\, \frac{8\pi}{3}\, \vec{S}.\vec{I}\, \delta(r_e - r_N)$$

Dans cette expression, la fonction de Dirac $\delta(r_e - r_N)$ n'est différente de zéro que si l'O.M. occupée par l'électron célibataire n'est pas nulle au niveau du noyau, c'est à dire s'il existe une probabilité non nulle de trouver l'électron à l'endroit du noyau : ceci n'est possible que dans le cas d'une

orbitale à caractère s.

Dans de nombreux cas, Aiso n'est pas nul bien que l'électron célibataire occupe une orbitale π (ou δ) possédant un point nodal à l'endroit du noyau. C'est le cas du radical tanone. Pour expliquer l'existence d'un couplage hyperfin isotrope, on attribue alors à l'orbitale un caractère s provenant de l'interaction du niveau fondamental avec un état excité présentant la symétrie d'une orbitale atomique s . Il en résulte une distribution possédant une petite partie de la distribution du niveau excité, l'interaction de configuration étant dûe à la répulsion électrostatique des électrons [13].

Aiso différent de zéro montre que l'orbitale π_x n'est pas une orbitale π pure. Elle présente un caractère s tel que [7] :

$$Aiso = \frac{8\pi}{3} g_N \beta_N |\psi_s(O)|^2 . a_s^2 \qquad (E.I)$$

Aiso étant exprimé en gauss $\psi_s(O)$ se rapporte à l'orbitale 2 S_N de l'azote entrant en jeu dans la constitution de l'hybride sp^2 .

L'étude de la composante anisotrope se fait à partir des spectres (dérivée de l'absorption) obtenus à basse température et qui sont les spectres d'une poudre de cristallites orientés au hasard. La forme et la position des différentes raies seront déterminées au paragraphe 5. Compte tenu du choix des axes, l'électron célibataire se trouvant sur une O.M. π_x, la plus grande composante de structure hyperfine se produit lorsque le champ magnétique est parallèle aux axes x. Le tenseur d'interaction hyperfine peut se mettre sous la forme [7] :

$$\begin{bmatrix} A_{//} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{iso} + 2\alpha & & \\ & A_{iso} - \alpha & \\ & & A_{iso} - \alpha \end{bmatrix}$$

La constante α étant reliée au caractère α^2_{pN} de l'orbitale de base π_x par la relation

$$2\alpha = \frac{4}{5} g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle \alpha^2_{p\,N} \qquad (E.2)$$

Sur les spectres des figures II.1 on mesure :

A_{iso} = I3.5 ± O,1 gauss

$A_{//}$ = 32,8 ± O,1 gauss = 92,3 ± C,3 MHz

d'où l'on déduit 2α = I9,3 ± O,2 gauss

$A_{\perp}$ = 3,8 + O,2 gauss = IC,6 + O,6 MHz

A partir de ces constantes, nous pouvons déterminer quelques uns des paramètres de la liaison. Le rapport gyromagnétique nucléaire de l'azote $\gamma_N = \frac{1}{\hbar} g_N \beta_N$ est égal à 1,93 unités CGS.

r est la distance de l'électron non apparié au noyau d'azote.

En prenant $\langle r^{-3} \rangle$ = 13.1O^{24} cm (appendice II B) on trouve :

a^2_{pN} = O,8O et puisque $a^2_{pN} + b^2_{pO} = 1$

b^2_{pC}=O,2O

L'orbitale π^*_x présente un caractère s ; les états excités susceptibles d'apporter une contribution à l'interaction isotrope sont tels qu'un électron est célibataire dans une orbitale ayant un caractère s ; - ce sont les suivants :

orbitales pleines $- (\pi^b_x)^2 - (\pi_y)^1 - (\pi^*_x)^1 - (\sigma^*)^1$

orbitales pleines $- (\pi^b_x)^2 - (\pi_y)^2 - (\pi^*_x)^0 - (\sigma^*)^1$

σ^* étant construite à partir des orbitales hybride sp^2 de l'azote et $2p_z$ C de l'oxygène, l'hybride étant constitué des orbitales $2s_N$, $2p_z$ N et $2p_y$ N de l'azote.

ψ_s (C) se rapporte donc à l'orbitale 2 s N de l'azote. En prenant : $|\psi_s(0)|^2$ = 32.1O^{+24} cm^{-3} (7) on trouve :

$a^2_s \simeq$ C,025

4° / Anisotropie du facteur g

L'analyse du spectre de la figure II.1.b montre que le facteur de Landé est anisotrope (paragraphe II.5). La dissymétrie du spectre montre que deux des valeurs du tenseur g sont voisines; elles correspondent à $g_\perp$ D'autre part nous pouvons déterminer $\Delta g = g_{//} - g_\perp < 0$. Le point milieu entre les deux pics extrêmes donne $g_{//}$. Le centre du spectre correspond à $g_\perp$ (valeur la plus probable). On trouve :

$$g_{//} = 2,0024 \pm 0,0003$$
$$g_\perp = 2,0054 \pm 0,0003 \qquad \Delta g = -0,0030$$

D'autre part, à partir du spectre de la solution, on détermine $\bar{g} = 2,0047 \pm 0,0003$. Le calcul théorique du facteur g est exposé dans [7] et permet d'écrire :

$$g_\alpha = 2,0023 - 2\sum_i \frac{1}{E_i - E_k}\left(\zeta_N a_i a_k \Lambda_\alpha^i + \zeta_O b_i b_k \Delta_\alpha^i\right)\left(a_i a_k \Lambda_\alpha^i + b_i b_k \Delta_\alpha^i\right)$$

$\alpha = x, y, z$, les différents symboles ayant la signification suivante :
Si χ_i est une orbitale relative à l'atome d'azote, φ_i une orbitale relative à l'atome d'oxygène, l'O.M. s'écrit : $\psi_i = a_i \chi_i + b_i \varphi_i$

L'état fondamental étant ψ_k.

$j\Lambda_\alpha^i$ et $j\Delta_\alpha^i$ sont les éléments de matrice de l'opérateur moment orbital dans les bases respectives des χ_i et des φ_i :

$$j\Lambda_\alpha^i = \langle \chi_k M | l_\alpha | \chi_i M \rangle$$
$$j\Delta_\alpha^i = \langle \varphi_k M | l_\alpha | \varphi_i M \rangle$$

ζ_N et ζ_O sont les constantes de couplage spin-orbite de l'azote et de l'oxygène.

- L'électron célibataire se trouve sur une orbitale π_x^* que nous avons écrite :

$$\psi(\pi_x^*) = a_{pN}(2p_{xN}) - b_{pO}(2p_{xO})$$

Puisque $l_x | p_x \rangle = 0$, g_x doit être voisin de 2,0023 et nous l'identifions avec $g_{//}$

$l_z |p_x\rangle = j |p_y\rangle$ donc $\langle \chi_i | l_z | p_x \rangle$ sera différent de zéro à condition que χ_i soit une orbitale p_y. Ceci est vrai pour l'état excité

- orbitales pleines - $(\pi_x^b)^2 - (\pi_y)^1 - (\pi_x^*)^2$ c'est à dire $\psi(\pi_y) = 2p_{yO}$

La transition correspondante est la transition $n \longrightarrow \pi^*$ et g_z s'écrit :

$$g_z = 2,0023 - \frac{2}{\Delta E_{n\rightarrow\pi^*}} \left(\zeta_O \; b^2_{pO} \right)$$

$\Delta E_{n-\pi^*}$ correspond à la bande U.V. située vers 450 mμ :

$$\Delta E_{n-\pi^*} = 22.000 \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes de couplage spin-orbite sont données par les diagrammes de EDLEN (appendice II C.) On a $\zeta_o = - 120 \text{ cm}^{-1}$.

Portant ces valeurs dans $g_z = 2,0054$ ($\equiv g_\perp$) on trouve :

$$b^2_{pO} \simeq 0,28$$

L'étude de la structure hyperfine avait donné $b^2_{pO} = 0,20$

Cette différence s'explique par le fait que l'état σ^* possédant également un caractère p_y eut contribuer à g_z mais beaucoup moins que π_y. Ce caractère p_y provient de l'orbitale $p_{y\,N}$ de l'atome d'azote, intervenant dans la construction de l'hybride sp^2. Par conséquent il est légitime de supposer que la contribution la plus importante du couplage spin-orbite à l'anisotropie du facteur g vient du doublet (π_y).

$l_y |p_x\rangle = - j |p_z\rangle$ donc $\langle \chi_i | l_y | p_x \rangle$ sera différent de zéro à condition que χ_i soit une orbitale p_z. Ceci est possible si l'état excité est l'état σ^*. Or la bande située à 240 mμ correspond à une transition $\pi_x^b \longrightarrow \pi_x^*$ plutôt qu'à une transition n - σ^*, cette dernière conduisant à la configuration

- orbitales pleines - $(\pi_y)^1 - (\pi_x^*)^1 - (\sigma^*)$

c'est à dire d'orbitales de symétries différentes, donc peu probables.

Pour exploiter la valeur de g_y, il faudrait connaître la fréquence de la transition $\pi_x^* \longrightarrow \sigma^*$.

- Nous écrirons $\psi(\pi_x^*) = (0,8)^{\frac{1}{2}} 2p_{xN} - (0,2)^{\frac{1}{2}} 2p_{xO}$

Les résultats précédents ont été obtenus à partir des mesures faites sur les abscisses de points particuliers du spectre de résonance (dérivée de l'absorption). Nous allons tenter au paragraphe suivant d'étudier plus en détail la forme de ce spectre, au moins dans certaines régions où l'analyse des phénomènes est simple. Ces régions correspondent au signal fourni par les cristallites faisant un angle $\theta = 0$ avec le champ $\vec{H}$ et pour lesquels $m_I = \pm 1$

5°/ Etude de la forme de la raie :

Nous supposerons d'abord la raie d'un cristallite infiniment fine. Dans le spectre de R.P.E. des cristaux , la contribution dominante est celle des termes dépendant de l'orientation de la molécule. Les poudres ou les solutions gelées ont un spectre qui résulte des répartitions statistiques de ces anisotropies.

Nous déterminons comment le spectre d'une poudre nous renseigne sur les différentes constantes anisotropes. Pour cela, nous envisageons d'abord l'effet de l'orientation sur la structure de la raie d'un cristal en nous plaçant dans le cas simple d'un spin électronique $s = I/2$ pouvant interagir avec un seul spin nucléaire $I = 1$.

L'hamiltonien d'interaction tenant compte de la structure hyperfine est

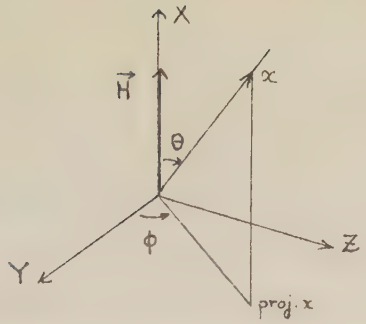
$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H}.\vec{S}. + \vec{S}.A.\vec{I}.$$

En supposant une symétrie axiale autour d'un axe Ox du cristal, $\mathcal{H}$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \beta\left[g_{//} H_x S_x + g_{\perp}(H_y S_y + H_z S_z)\right] + A_{//} S_x I_x + A_{\perp} (S_y I_y + S_z I_z)$$

$g_{//}$ et $g_{\perp}$ étant les valeurs de g lorsque l'axe de symétrie est respectivement parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. $A_{//}$ et $A_{\perp}$ sont les constantes hyperfines dans les mêmes conditions.

Soit θ l'angle que fait l'axe de la particule avec le champ $\vec{H}$, porté par OX comme le montre la figure ci-après.



Le premier terme de l'hamiltonien peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H}_z = g_\perp \beta H S_x + \beta \Delta g H \left[S_x \cos^2\theta + \frac{1}{2}\left(S_+ e^{-i\phi} + S_- e^{+i\phi} \right) \sin\theta \cos\theta \right]$$

où $\Delta g = g_{//} - g_\perp$; S_+ et S_- sont les opérateurs $S_Y + i S_Z$ et $S_Y - i S_Z$

ϕ est l'angle YO proj(x) de la figure.

Les éléments de matrices S_x, S_- et S_+ étant connus, on aboutit à l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}(g_\perp + \Delta g \cos^2\theta)\beta H - E & \frac{1}{2}\Delta g \beta H \sin\theta \cos\theta \, e^{+i\phi} \\ \frac{1}{2}\Delta g \beta H \sin\theta \cos\theta \, e^{-i\phi} & \frac{1}{2}(g_\perp + \Delta g \cos^2\theta)\beta H - E \end{vmatrix} = 0$$

Les valeurs propres de l'énergie sont :

$$E = \pm 1/2 \left(g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta \right)^{1/2} \beta H$$

et conduisent aux transitions : $h\nu(\theta) = g(\theta)\beta H$

avec : $$g(\theta) = \sqrt{g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta}$$

L'hamiltonien complet est $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_A$

Considérant l'interaction hyperfine $\mathcal{H}_A$ comme une perturbation, BLEANEY[3] obtient par un calcul au second ordre :

$$h\nu(\theta) = g(\theta)\beta H + m K$$

où m est le nombre quantique nucléaire et K est donné par l'expression

$$K^2 g^2 = A_{//}^2 g_{//}^2 \cos^2\theta + A_\perp^2 g_\perp^2 \sin^2\theta$$

Dans notre cas I = 1 et m : - 1, O, 1.

Dans tout ce qui suit, nous supposerons que les différentes constantes sont exprimées en unités de fréquence, de telle sorte que nous puissions écrire :

$$\nu(\theta) = g(\theta)\,\beta H + Km$$

En tenant compte du fait que Δg est petit,

$$\nu(\theta) = \left(g_\perp + \Delta g \cos^2\theta\right)\beta H + m\left(A_{//}^2\cos^2\theta + A_\perp^2\sin^2\theta\right)^{\frac{1}{2}}$$

ou, en prenant $g_\perp \beta H$ pour origine des fréquences :

$$\nu(\theta) = \Delta g \cos^2\theta.\beta H + m\left(A_{//}^2\cos^2\theta + A_\perp^2\sin^2\theta\right)^{\frac{1}{2}}$$

Cette équation détermine la position de chacune des composantes hyperfines :

pour $\theta = O$, $\quad \nu(0) = \Delta g \beta H + m A_{//}$

pour $\theta = \frac{\pi}{2}$, $\quad \nu\left(\frac{\pi}{2}\right) = m A_\perp$

la composante m = 1 est située du coté des grandes fréquences (c'est à dire du coté des champs bas sur les spectres obtenus expérimentalement à champ variable). La largeur de la composante centrale (m = O) est égale à $\Delta g \beta H$. Cette composante n'est pas étalée par la structure hyperfine.

Les composantes latérales donnent des contributions au signal de R.P.E. dans les intervalles suivants :

- pour m = 1 $\quad |\Delta g \beta H + (A_{//} - A_\perp)|$
- pour m = - 1 $\quad |\Delta g \beta H - (A_{//} - A_\perp)|$

Si $\Delta g = C$ les composantes latérales ont même largeur. Si $\Delta g > O$ (respectivement $\Delta g < O$) la composante m = 1 est plus large (respectivement moins large) que la composante m = - 1.

Les positions des raies étant ainsi définies, on peut chercher quelle est leur forme (théorique) au voisinage des bornes.

En supposant que l'anisotropie de la structure hyperfine est forte ($A_{//}^2 \gg A_\perp^2$), un développement en série de cosinus ou de sinus conduit aux fonctions

$\nu = \left(\Delta g \beta H + m\frac{A_{//}^2 - A_\perp^2}{2A_\perp}\right)\cos^2\theta + m A_\perp$ au voisinage de $\theta = \frac{\pi}{2}$

$\nu = \left(\Delta g \beta H + m\frac{A_{//}^2 - A_\perp^2}{2A_{//}}\right)\cos^2\theta + m\frac{A_{//}^2 + A_\perp^2}{2A_{//}}$ au voisinage de $\theta = O$

Nous calculons la forme de la composante $f_m(\nu)$ en écrivant que l'aire $f_m(\nu)\,d\nu$ est proportionnelle à la fraction de molécules $\frac{dn}{n}$ (ou cristallites) ayant la fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$.

Ces molécules ont leur axe de révolution ox orienté à l'intérieur d'un petit angle solide $d\omega$. Dans une poudre, les axes sont répartis isotropiquement.

$$\frac{dn}{n} = \frac{d\omega}{4\pi} \quad \text{avec} \quad d\omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$$

d'où $$\frac{dn}{n} = \frac{1}{2} \sin\theta \; d\theta$$

et $$f_m(\nu)\; d\nu = -\frac{1}{2}\, d(\cos\theta)$$

compte tenu des expressions $\nu\left(\frac{\pi}{2}\right)$ et $\nu(0)$, on trouve :

$$f_m(\nu) = -\frac{1}{2} \; \frac{1}{2\left[\left|\Delta g \beta H + m\frac{A_{//}^2 - A_\perp^2}{2A_{//}}\right|\right]^{1/2}\left[\left|\nu - m\frac{A_{//}^2 + A_\perp^2}{2A_{//}}\right|\right]^{1/2}}$$

au voisinage de $\nu = \Delta g \beta H + m A_{//}$

et $$f_m(\nu) = -\frac{1}{2} \; \frac{1}{2\left[\left|\Delta g \beta H + m\frac{A_{//}^2 - A_\perp^2}{2A_\perp}\right|\right]^{1/2}\left[\left|\nu - m A_\perp\right|\right]^{1/2}}$$

au voisinage de $\nu = m A_\perp$

La fonction $f_m(\nu)$ tend vers l'infini lorsque ν tend vers $m A_\perp$ ce qui correspond à $\theta = \frac{\pi}{2}$: La direction la plus probable des cristallites dans la poudre est la direction perpendiculaire au champ magnétique.

Pour $\theta = 0$, on peut calculer la valeur de la fonction; (au signe près) :

$$f_m(\theta = 0) = \frac{1}{4\left|\Delta g \beta H + m A^*\right|}$$

en posant : $A^* = \frac{A_{//}^2 - A_\perp^2}{2A_{//}}$; si $A_{//}^2 \gg A_\perp^2$, $A^* \simeq \frac{A_{//}}{2}$

On voit que :

si $\Delta g > 0$ $\quad f_1(0) < f_0(0) < f_{-1}(0)$

si $\Delta g < 0$ $\quad f_{-1}(0) < f_0(0) < f_1(0)$

Les composantes théoriques sont représentées sur la figure II.5.a dans le cas où Δg est négatif. On obtient la raie pour Δg positif par simple symétrie par rapport à l'axe Of. La courbe théorique a été tracée pour $A_{//} = 90$ MHz, $\Delta g = -3.10^{-3}$ et H = 3000 gauss.

En réalité, compte tenu de la largeur individuelle de la raie des cristallites,

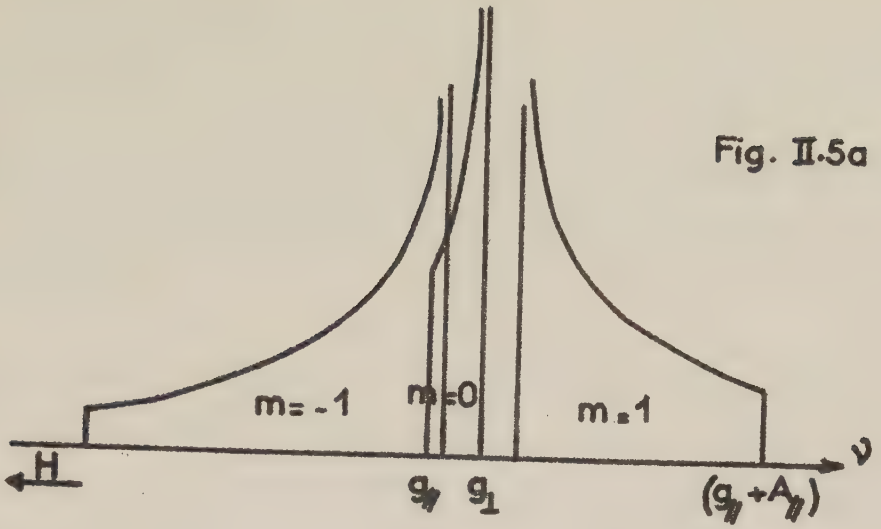


Fig. II.5a

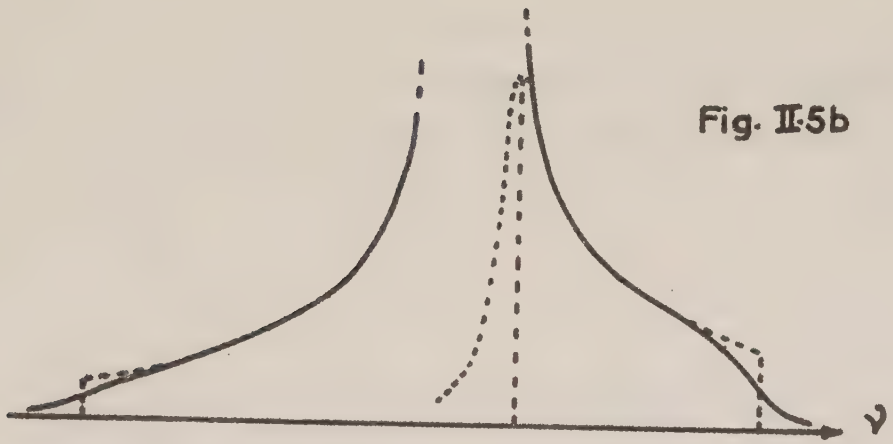


Fig. II.5b

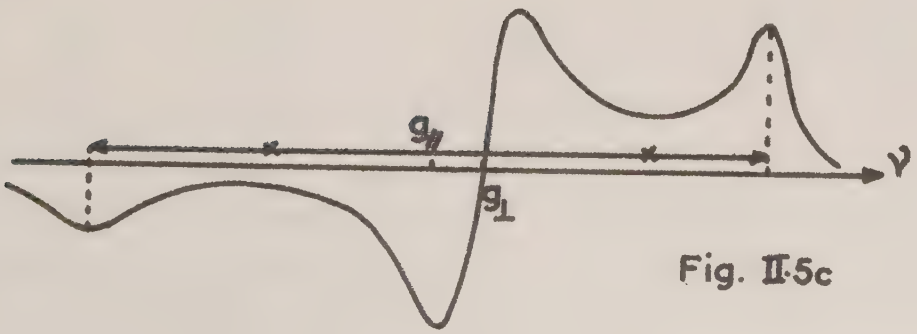


Fig. II.5c

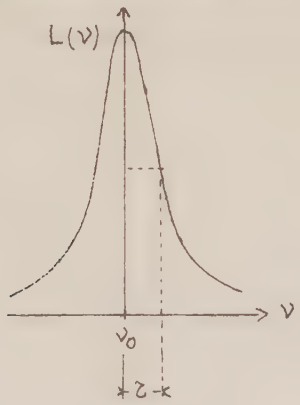
la raie obtenue a la forme de la figure II.5.b. En fait, nous observons la dérivée qui a l'allure de la fig. II.5.c. Cette raie présente 2 pics latéraux d'inégale hauteur; de ce qui précède nous pouvons conclure que :

Le plus grand des pics latéraux est situé du coté des grands champs si $\Delta g > 0$ - du coté des champs faibles si $\Delta g < 0$. Si $\Delta g = 0$ les 2 pics sont égaux.

Sur les spectres de la figure II.1, le plus grand des pics latéraux est situé du coté des champs faibles, Δg étant négatif ($\Delta g = -0,0030$).

A présent nous étudierons plus précisément la forme de la raie dérivée au voisinage de $\theta = 0$ en tenant compte de la largeur finie de la raie de résonance d'un cristallite.

La forme exacte de la raie $F_m(\nu)$ peut être obtenue par convolution de la fonction $f_m(\nu)$ avec la fonction représentative de la raie individuelle d'un cristallite. Nous supposerons que les raies individuelles sont Lorentziennes.



$$L(\nu) = \frac{2T_2}{1 + (2\pi T_2)^2 (\nu - \nu_0)^2}$$

T_2 représentant le temps de relaxation spin-spin et ν_0 le centre de la raie.

Pour les calculs, nous mettrons $L(\nu)$ sous la forme $L(x') = \frac{\tau}{\pi} \frac{1}{\tau^2 + x'^2}$

où $\tau = 1/2\pi T_2$ est la demi-largeur à mi-hauteur.

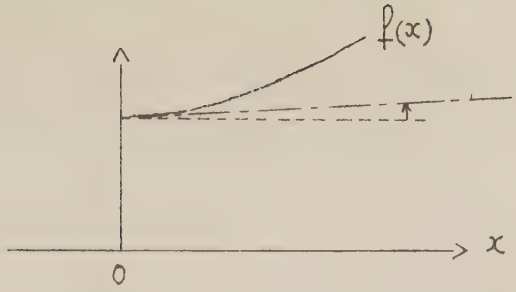
Nous prendrons la borne $|\Delta g \beta H + m A_{//}|$

comme origine de la fréquence; soit $x = \nu - |\Delta g \beta H + m A_{//}|$

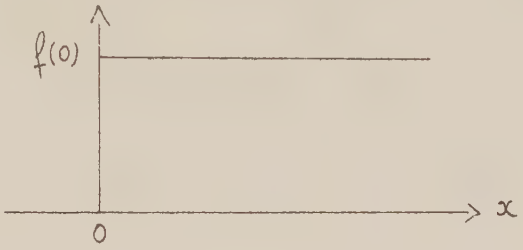
La fonction F (x) est donnée par

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \, L(x - x') \, dx'$$

Si $A_{//}$ est assez grand, la courbe f (x) a l'allure suivante :



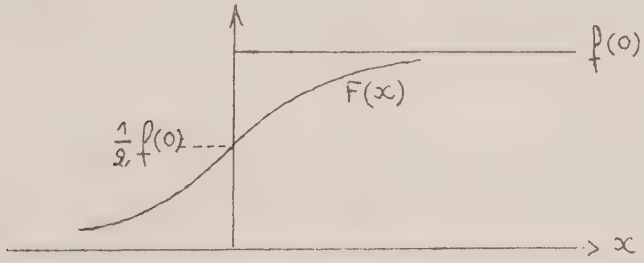
La pente à l'origine étant faible, on assimile tout d'abord la fonction f (x) avec la fonction échelon f (x) = f (C) pour x > C



On calcule la convolution, la borne supérieure étant prise à l'infini, ce qui revient à faire l'hypothèse très vraisemblable que l'allure de la raie au voisinage de la borne inférieure ne dépend que très peu de la fonction de répartition loin de cette borne.

$$F(x) = \int_0^{\infty} f(0).L(x-x')\,dx'$$

$$= f(0).\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Arc\,tg}\,\frac{x}{\alpha}\right]$$



Et la dérivée F'(x) est égale à :

F'(x) = f (C)L(x)

c'est à dire que la raie dérivée reproduit (à une constante près) la raie d'un cristallite : sa demi-largeur à mi-hauteur est donc égale à $\frac{1}{2\pi T_2}$

On peut essayer d'estimer l'erreur faite sur la demi-largeur de la façon suivante :

La courbure de f (x) et sa pente non nulle à l'origine entraînent une dissymétrie dans la courbe dérivée. Pour tenir compte de la pente, nous calculons :

$$F_1(x) = \int_0^{\alpha} \left[f(0) + x' f'(0) \right] L(x - x')\, dx'$$

a étant la borne supérieure des variations de f(x) prise de l'ordre de la largeur de la fonction de répartition angulaire de la composante hyperfine

$$a \sim |\Delta g \beta H - A_{//} + A_{\perp}|$$

Dans notre cas, a est voisin de 5τ. On obtient ainsi la fonction :

$$F_1(x) = \frac{1}{\pi} \left[f(0) + x f'(0) \right] \left[\text{Arc tg} \frac{x}{\tau} - \text{Arc tg} \frac{x-a}{\tau} \right] - \frac{\tau}{\pi} f'(0) \left[\text{Log} (\tau^2 + x^2) - \text{Log} \left[\tau^2 + (x-a)^2 \right] \right]$$

Sa dérivée $F_1'(x)$ est égale à :

$$F_1'(x) = \frac{1}{\pi} f(0) \left[\frac{\tau}{\tau^2 + x^2} - \frac{\tau}{\tau^2 + (x-a)^2} \right] + \frac{1}{\pi} f'(0) \left[\text{Arc tg} \frac{x}{\tau} - \text{Arc tg} \frac{x-a}{\tau} - \frac{a\tau}{\tau^2 + (x-a)^2} \right]$$

Si l'on fait a = ∞ et f'(C) = C dans cette expression, on retrouve bien la fonction :

$$F'(x) = f(0) \frac{\tau}{\pi} \frac{1}{\tau^2 + x^2} = f(0)\, L(x)$$

L'erreur δ faite sur la demi-largeur τ s'obtient en développant $F_1'(x)$ au voisinage de τ

$$F_1'(\tau + \delta) = F_1'(\tau) + \delta F_1''(\tau)$$

et en écrivant que $F_1'(\tau + \delta) = \frac{1}{2} F_1'(0)$

Le calcul donne :

$$\frac{F_1'(0)}{2} - F_1'(\tau) = \frac{1}{\pi} f(0) \left[\frac{\tau}{\tau^2 + (a-\tau)^2} - \frac{\tau}{2(\tau^2 + a^2)} \right] + \frac{1}{\pi} f'(0) \left[\frac{1}{2} \text{Arc tg} \frac{a}{\tau} - \text{Arc tg} \frac{a-\tau}{\tau} - \frac{\pi}{4} + \frac{a\tau}{\tau^2 + (a-\tau)^2} - \frac{a\tau}{2(\tau^2 + a^2)} \right]$$

et pour a voisin de 5τ,

$$\left| \frac{F_1'(0)}{2} - F_1'(\tau) \right| < \frac{3}{20\tau} f(0) - \frac{7}{4} f'(0)$$

D'autre part, le calcul de $F''_1(x)$ donne :

$$\pi F_1''(x) = f(0)\left[-\frac{2x\gamma}{(x^2+\gamma^2)^2} + \frac{2\gamma(x-a)}{[\gamma^2+(x-a)^2]^2}\right]$$

$$+ f'(0)\left[\frac{\gamma}{\gamma^2+x^2} - \frac{\gamma}{\gamma^2+(x-a)^2} + \frac{2a\gamma(x-a)}{[\gamma^2+(x-a)^2]^2}\right]$$

d'où $F''_1(\gamma) < 0$, et $|F''_1(\gamma)| > \frac{1}{2\gamma^2} f(0) - \frac{1}{2\gamma} f'(0)$

finalement

$$\frac{\delta}{\gamma} < \frac{\frac{1}{100\gamma} f(0) - f'(0)}{\frac{1}{2\gamma} f(0) - \frac{1}{2} f'(0)}$$

L'expression de la fonction $f_m(\nu)$ au voisinage de $\theta = 0$ conduit à la relation

$$f'(0) \sim \frac{f(0)}{A_{//}} \text{ avec } A_{//} \sim 2\alpha$$

Dans notre cas, $A_{//}$ est voisin de 10γ,

et $\frac{\delta}{\gamma} \sim 12\ \%$.

Pour tenir compte de la courbure, il faudrait introduire dans le développement de f(x) des termes d'ordre supérieur en x^2. Or les dérivées successives $f^{(n)}(0)$ sont de l'ordre de $\frac{f(0)}{n\,\alpha^n}$, et dans le calcul de l'intégrale, ces termes sont négligeables.

Relaxation spin-spin dans le tanone dilué dans une matrice.

Nous avons appliqué ces résultats à la détermination du temps de relaxation spin-spin T_2 dans le radical tanone, pour deux températures. La figure II.1.b montre le spectre obtenu à partir de la solution gelée à la température de l'azote liquide. Sur ce spectre, on peut mesurer :

γ = 5,5 gauss (15,5 MHz)

d'où : $T_2 \simeq 2.9.10^{-8}$ sec.

sur le spectre de la fig.II.1.c obtenu dans l'He liquide, on mesure

γ = 7 gauss (19.5. MHz)

d'où $T_2 \simeq 2.3\ 10^{-8}$ sec.

On voit donc que le temps de relaxation spin-spin T_2 est plus long dans l'azote que dans l'hélium. Ceci est contraire à ce qui se passe dans un grand nombre de substances puisqu'on utilise les très basses températures précisément pour allonger les temps de relaxation.

Pour interpréter ce résultat, nous remarquerons que la relaxation des solutions de tanone se fait par l'intermédiaire de l'interaction hyperfine [18].

On a : $\frac{1}{T_2} = A\ \tau_c$

où $A = \frac{1}{4\pi^2}\left[\Delta g\, \beta H + (A_{//} - A_{\perp})m\right]^2$

et τ_c est le temps de corrélation de l'interaction électron-noyau .

Lorsque la solution de tanone est gelée, l'interaction hyperfine, qui couple l'électron au réseau reste le mécanisme prépondérant et τ_c est un temps de corrélation décrivant les mouvements du réseau solide au voisinage d'une molécule de tanone. Au fur et à mesure que la température diminue, ces mouvements sont de plus en plus difficiles et le temps de corrélation correspondant se rallonge, la largeur de raie augmente, c'est bien le résultat expérimental.

CONCLUSION

Au cours de notre travail, nous avons réalisé un spectromètre d'un emploi aisé, capable de fonctionner tant à la température ordinaire qu'à la température de l'azote liquide et celle de l'hélium liquide.
Ce spectromètre permet la réalisation de nombreux types d'expériences et nous avons réalisé une expérience de modulation rapide à 30 MHz à la température de l'hélium liquide.

Puis nous avons utilisé ce spectromètre pour étudier la R.P.E. du radical libre tétraméthyl 2,2-6,6 pipéridone 4 oxyle 1. En étudiant les positions en champ de certains points particuliers des tres obtenus aussi bien à la température ordinaire qu'à basse température, nous avons étudié le facteur de Landé et la structure hyperfine de ce radical dispersé dans une matrice de polystyrène dissoute dans du benzène. Nous avons utilisé ces résultats pour étudier les ordonnées de certains points particuliers de la courbe de résonance (dérivée de l'absorption). Par ailleurs, nous avons tenté d'analyser l'effet de la relaxation spin-spin (largeur de raie) sur l'allure générale du spectre; en particulier, nous avons montré que si la composante parallèle du tenseur hyperfin était suffisamment grande, les portions du spectre données par des cristallites dont les axes ont des orientations voisines de celle du champ magnétique directeur reproduisaient pratiquement la raie d'absorption d'un cristallite.

Nous avons utilisé ce point pour déterminer un ordre de grandeur du temps de relaxation spin-spin à diverses températures; nous avons montré qu'il était plus court à la température de l'hélium liquide qu'à la température de l'azote liquide.

APPENDICE IA

LIQUEFACTEUR D'HELIUM

L'hélium liquide utilisé a été produit à l'aide d'une installation COLLINS commerciale que nous avons modifiée de façon importante, avec les conseils et l'aide de M. ROMANN, Ingénieur en cryogénie. Nous donnons un schéma simple de principe du liquéfacteur d'hélium COLLINS, installé au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne.

La liquéfaction (fig. I. A) du gaz se fait par détente isenthalpique de Joule Thomson au niveau de la valve J.T. Le refroidissement préalable du gaz permettant d'atteindre sa température d'inversion (37° K) s'effectue par détente isentropique d'une partie du gaz dans deux moteurs C_1 et C_2 montés en parallèle sur le circuit de liquéfaction. L'abaissement de température du courant haute pression se fait par échange de chaleur avec le courant basse pression, froid, dans les échangeurs E. Un prérefroidissement à l'azote liquide est utilisé à l'entrée du liquéfacteur.

La pression de fonctionnement (sortie du compresseur) est voisine de 15 atm. L'installation comprend, outre le liquéfacteur et son compresseur, un système d'alimentation et un système de purification.

Primitivement, le purificateur était monté dans le circuit de liquéfaction, à la sortie du compresseur et les bouteilles alimentaient directement le gazomètre sous faible pression (1,5 atm.) par l'intermédiaire d'un détendeur et d'une vanne électromagnétique commandée par le gazomètre. Le montage faisait repasser dans le purificateur l'hélium refroidi, mais non liquéfié, ce qui revenait à faire passer dans le purificateur pendant une fraction importante du temps de liquéfactiom un hélium plus pur que celui qu'il pouvait donner; outre que cette opération est d'un intêrêt discutable, elle provoque une consommation inutile d'énergie par suite des pertes de charge dans le purificateur.

Nous avons modifié l'installation initiale de la façon suivante :

Tout d'abord, nous avons placé le purificateur à la sortie des bouteilles (fig. I. A) : la purification à haute pression (40 atm.) est plus efficace et le gaz ne passe qu'une fois à travers le purificateur. Ensuite, pour profiter au

maximum de la haute pression, l'alimentation du circuit de liquéfaction se fait directement à l'entrée de la machine, par l'intermédiaire d'un détendeur commandé par le gazomètre. Ceci donne un accroissement de la pression d'hélium à l'entrée du liquéfacteur de 1 atm. et augmente l'efficacité de la détente. Le rendement est ainsi augmenté de 2C % et atteint 6 litres par heure.

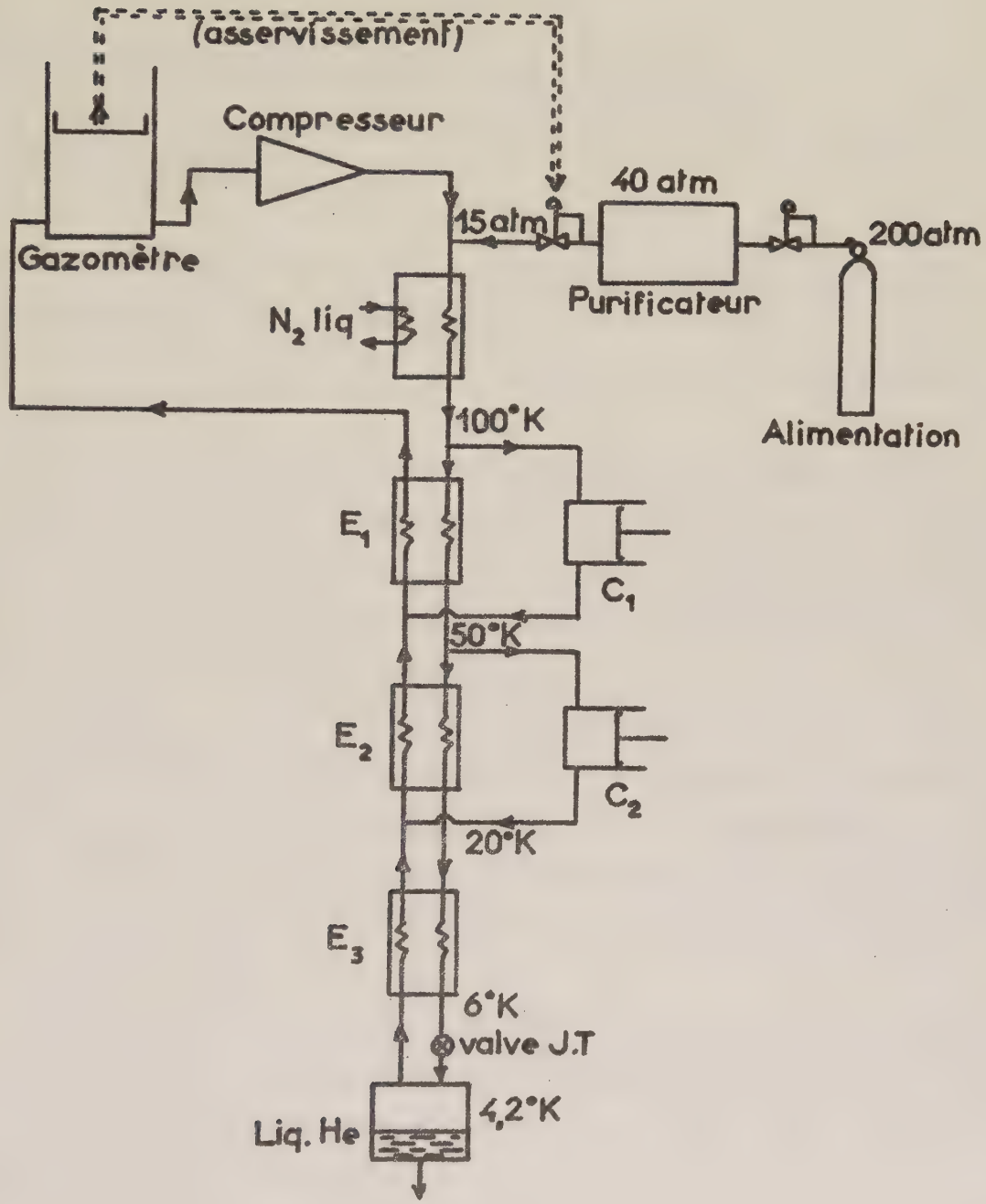


Fig. I A

- Schéma de principe de l'installation de liquéfaction de l'hélium -

APPENDICE II A

TRANSITIONS ELECTRONIQUE DANS LE GROUPE NO

Les éléments de matrice R (n, m) du moment associé à la transition n - m sont définis par (20)

$$R(n,m) = \int \psi_n . \vec{M} . \psi_m^* \, d\tau$$

où ψ_n et ψ_m sont les fonctions d'onde des états en cause et $\vec{M}$ représente le moment correspondant.

Dans le cas des transitions électroniques, $\vec{M}$ est le vecteur position $\vec{r}$ (x, y, z).

La théorie des groupes fournit une méthode de recherche simple des règles de sélection de ces éléments matriciels, basée sur le théorème suivant :

- Si ψ est une fonction relative à une certaine représentation réductible du groupe, l'intégrale $\int \psi \, d\tau$ sera non nulle si et seulement si cette représentation contient la représentation unité.

Envisageons la grandeur vectorielle $\vec{r}$. Ses trois composantes x, y, z, se transforment entre elles dans les opérations de symétrie, réalisant par là même une certaine représentation du groupe, que nous désignons par D (r)

Les produits $\psi_n \vec{r} \psi_m$ réalisent la représentation D (n) x D (r) x D (m) (14).

Les éléments matriciels sont non nuls si cette représentation contient la représentation unité.

Pratiquement on décompose le produit direct D (n) x D (r) en parties irréductibles, ce qui permet de connaître d'emblée tous les types D (m) d'états pour les transitions dans lesquels (à partir des états du type D (n)) leurs éléments matriciels sont non nuls.

Les éléments matriciels diagonaux exigent un examen particulier où il est tenu compte des produits symétriques $[D(r)]^2$. N'ayant à faire comme nous allons le voir, qu'à des représentations d'ordre 1, nous n'approfondissons pas ce point.

En supposant que le système C_2NC est plan, le groupe de symétrie est C_{2v} dont le tableau de caractère est le suivant :

C_{2_v}	E	C_2	$\sigma_{x\,z}$	$\sigma'_{y\,z}$		
A_1	1	1	1	1	z	σ
A_2	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	-1	-1	x	π_x
B_2	1	-1	-1	1	y	π_y

Les trois composantes du vecteur $\vec{r}$ se transforment suivant les représentation irréductibles A_1, B_1 et B_2.

Les décompositions des produits directs de ces représentations par les autres représentations du groupe sont les suivantes :

$A_1 \times A_1 = A_1$ $\qquad$ $B_1 \times B_1 = A_1$

$A_1 \times B_1 = B_1$ $\qquad$ $B_1 \times B_2 = A_2$

$A_2 \times B_2 = B_2$

Ceci étant, parmi les transitions qui nous intéressent, ne sont pas nuls les éléments correspondant aux transitions suivantes :

composante x : $A_1 \longleftrightarrow B_1$ transitions $\qquad \pi^*_x \longleftrightarrow \sigma^*$

composante y : $A_1 \longleftrightarrow B_2$ transitions $\qquad n \longleftrightarrow \sigma^*$

composante z : $A_1 \longleftrightarrow B_1$ transitions $\qquad \pi_x \longleftrightarrow \pi^*_x$

APPENDICE II B

DETERMINATION DE $\langle r^{-3} \rangle$ ET DE LA CONSTANTE DE COUPLAGE SPIN ORBITE

a/ Calcul de $\langle r^{-3} \rangle$

- r est la distance de l'électron au noyau d'azote
- L'électron se trouve sur une orbitale 2 p de l'atome d'azote.

DOUSMANIS [9] à l'aide des fonctions de Hartree trouve dans le cas de l'atome neutre d'azote :

$$\langle r^{-3} \rangle = 22,5 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

et pour la molécule NO $\langle r^{-3} \rangle = 14,9 \ 10^{24} \text{ cm}^{-3}$

Il est raisonnable de penser que dans le groupe = N-C la valeur de $\langle r^{-3} \rangle$ sera légèrement inférieure à la valeur calculée pour la molécule NC par suite de la présence de deux électrons supplémentaires entourant le noyau d'azote et formant écran.

Nous déterminons $\langle r^{-3} \rangle$ à partir de sa valeur dans l'atome d'azote neutre, en tenant compte de l'effet d'écran et en écrivant que $\langle r^{-3} \rangle$ est proportionnel à Z^3 (n et l étant fixés) comme dans le cas d'un atome hydrogénoïde, la valeur ainsi trouvée étant vraisemblablement inférieure à la valeur réelle.

Pour tenir compte de l'effet d'écran, nous déterminons la charge fictive $Z' = Z - \sigma$, σ étant la constante d'écran. Les règles de Slater donnent, pour l'atome neutre, $\sigma = 3,1$ et pour le groupe NO, $\sigma = 3,8$; d'où $\langle r^{-3} \rangle = 13.10^{24} \text{ cm}^{-3}$.

b/ Diagrammes de EDLEN :

Pour un électron caractérisé par les nombres quantiques n, l et j (S = I/2) et placé dans un champ de force central, l'énergie d'interaction spin-orbite est donnée par [8] :

$$\frac{1}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right] \zeta_{nl}$$

La constante ζ_{nl} est appelée constante de couplage spin-orbite relative au niveau nl.

Dans le cas d'un champ coulombien on a la relation (10) :

$$\zeta_{nl} = \frac{2R\alpha^2 Z^4}{n^3(l+1)(2l+1)l}$$

où R est la constante de Rydberg et $\alpha = 2\pi e^2/hc$ la constante de structure fine
Pour une configuration à plusieurs électrons, en couplage LS, l'énergie d'interaction s'écrit (8) :

$$\frac{1}{2}\left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\right] \zeta(L, S)$$

$\zeta(L, S)$ dépendant de L et S, et des différentes constantes ζ_{nl} relatives à chacun des électrons individuels entrant en jeu dans la configuration.
Pour l'état fondamentel on peut montrer (2) que $\zeta(L, S)$ est lié à ζ_{nl} par la relation , $\zeta(L, S) = \frac{\zeta_{nl}}{2S}$ dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine. Si la couche est plus qu'à moitié pleine $\zeta(L, S) = -\frac{\zeta_{nl}}{2S}$

Les valeurs des constantes de couplage ζ_{nl} sont données pour différentes configurations électroniques par les diagrammes de EDLEN (10). Nous avons reproduit sur la figure II. A le diagramme relatif aux configurations $1s^2\ 2s^2\ 2p^k$
Dans notre cas $2S = 1$ et $\zeta(L, S) = -\zeta_{nl}$

Lorsque l'électron célibataire se trouve près du noyau d'azote, celui-ci est entouré de 9 électrons (2 électrons 1 s, 6 électrons sp^2 et 1 électron p_x)
Nous admettrons que k = 5 et sur le diagramme, par extrapolation, on relève $\zeta_N = -50\ cm^{-1}$. De la même façon, on relève $\zeta_O = -120\ cm^{-1}$.

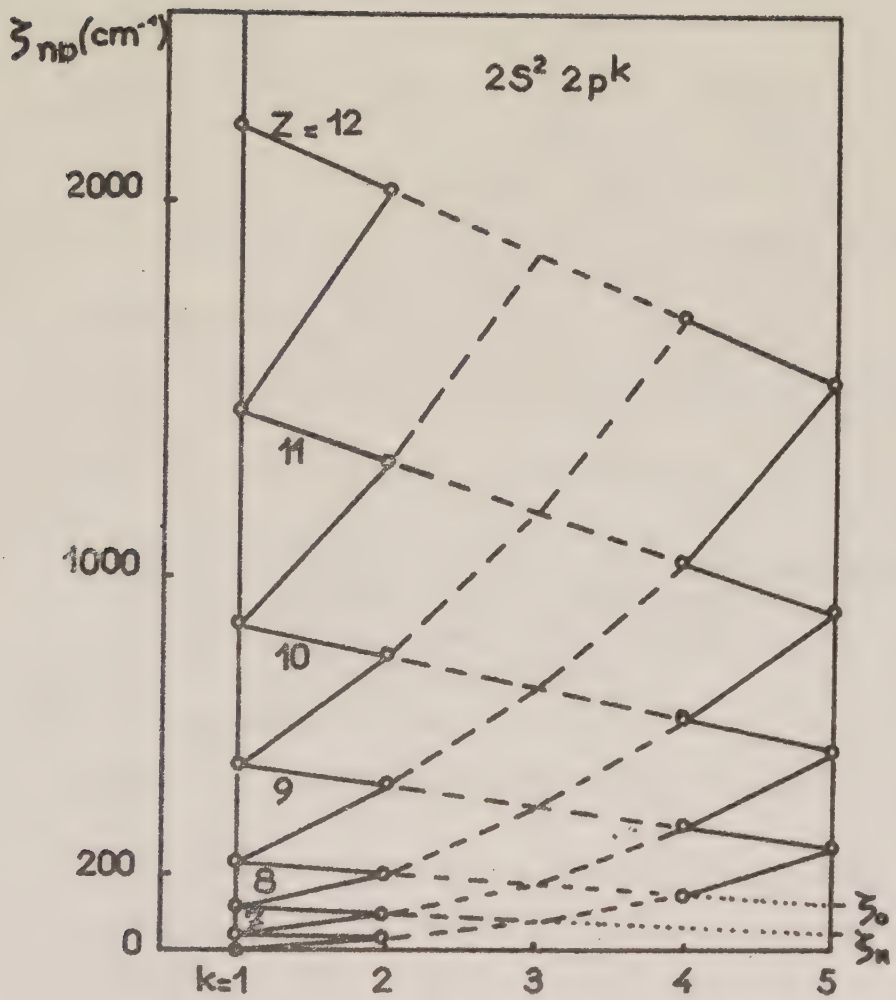
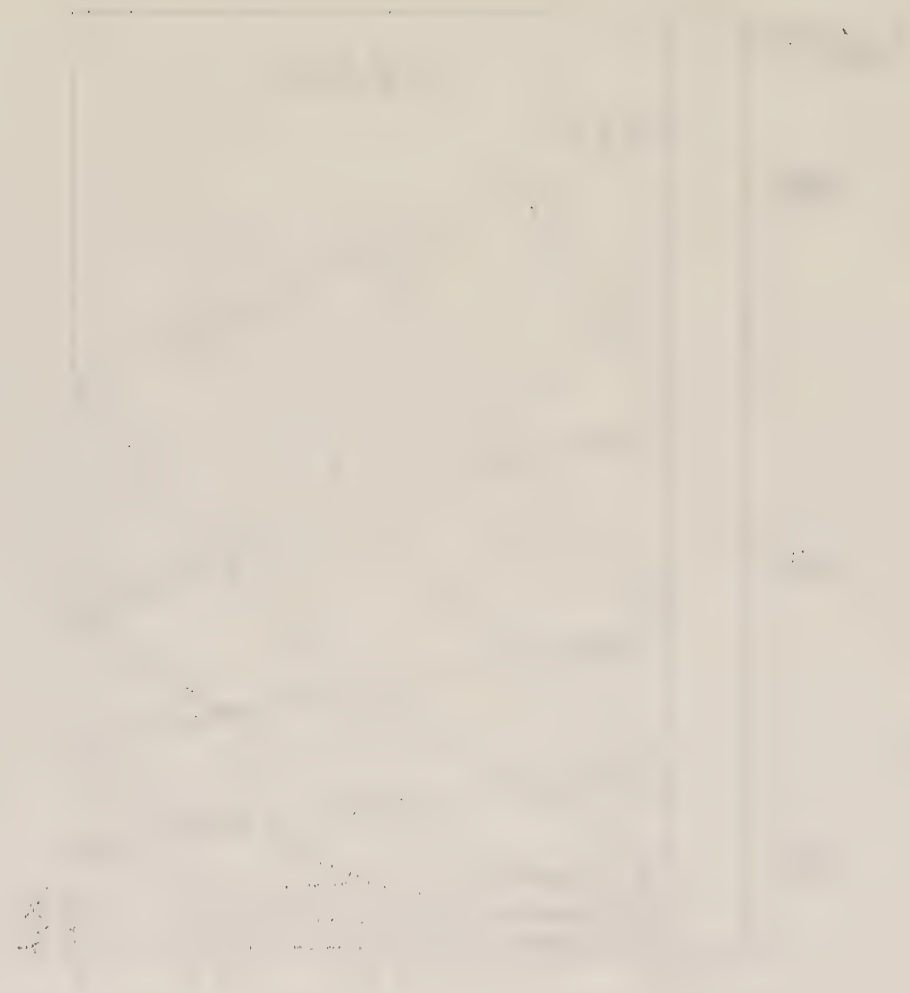


Fig II·A

Constante de couplage spin -orbite pour les configurations électroniques $2S^2\,2p^k$



BIBLIOGRAPHIE

(1) ABRAGAM and PRYCE - Proc. Roy. Soc. A. 2O5. I35 (I95I)

(2) C.J. BALLHAUSEN - Introduction to Ligand Field Theory
Mc Graw Hill B. Company I962.

(3) B. BLEANEY - Phil. Mag. 42 (I95I)

(4) SM. BLINDER - J. of Chem. Phys. 33 (I96O)

(5) F. BLOCH - Phys. Rev. I946 - 7O. 459

(6) R. BRIERE, H. LEMAIRE et A. RASSAT - Nitroxydes XV
Radicaux libres pipéridiniques - Bull. Soc. Chim. France i965. N°11. p. 327

(7) J.C. CHARDON - Thèse 3° Cycle - BESANCON - I967

(8) E.V. CONDON and G.H. SHORTLEY - The Theory of Atomic Spectra
Cambridge Univ. Press. I953

(9) G.C. DOUSMANIS - Phys. Rev. t. 97 - I955 - p. 967

(1O) B. EDLEN - Atomic Spectra - Handbuch der Physik - vol. XXVII p. 1O6
et 2O4

(11) H.B. GRAY - Electrons and chemical bonding - W.A. Benjamin New-York
(I965)

(12) D.J.E. INGRAM - Spectroscopy at radio and microwave frequencies
London Butterworths (I967)
- Free radicals as studied by E.S.R. London
Butterworths (I958)

(13) JUNG - Thèse Bruxelles (I96O)

(14) L. LANDAU et E. LIFCHITZ - Mécanique Quantique - Ed. Mir. Moscou
(I968)

(15) G. MANDRET - Thèse 3° Cycle - BESANCON (à paraître)

(16) S. MORAND et G. THEOBALD - C.R. Ac. des Sc. t. 267-I968-p. 248

(17) A. PACAULT, J. UEBERSFELD, J.G. THEOBALD, M. CERUTTI -
C.R. Ac. Sc. t. 26I - I965 - p. 3589

(18) G.E. PAKE - Paramagnetic resonance - W.A. Benjamin New York

(19) L. PAULING - The nature of the chemical bond - Cornell Univ. Press
New York (I96O)

(2O) B. ROSEN - Spectroscopie Electronique Moléculaire - Handbuch der
Physik - vol. XXVII - p. 332

(21) J.G. THEOBALD - Ann. de Phys. 13 (7) I962

N° d'ordre : 81

Jury : M. J. BERNARD - Président

MM. ROBERT D.

THEOBALD J.G.

Examinateurs

Vu et permis d'imprimer

BESANCON, le

le DOYEN de la FACULTE des SCIENCES

J. THIEBAUT